ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

154. BAND, 5./6. HEFT

MIT 11 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Mai 1931

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (A)

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Johannes Zirkler, Zum Problem der Haberschen Glaskette. (Eingegangen am 28. 3. 31.)

Michael Dubinin, Die Porosität der Kohle und die zur Erreichung des Adsorptionsgleichgewichts erforderliche Zeitdauer. (Eingegangen am 15. 4. 31.)

A. Smits, *E. L. Swart*, *P. Bruin* und *W. M. Mazee*, Untersuchungen über den Einfluss intensiver Trocknung auf die Einstellung des inneren Gleichgewichts. II. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 4. 31.)

Otto Redlich und *Peter Rosenfeld*, Das partielle molare Volumen von gelösten Elektrolyten. I. (Eingegangen am 21. 4. 31.)

Karl Heinz Kreuchen, Elektrolytische Untersuchungen an Zink-Einkristallen. (Mit 23 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 4. 31.)

Erik Liebreich, Die Bedeutung der Wasserstoffaufnahme beim Lösungsvorgang des Eisens. (Mit 12 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 4. 31.)

H. Hammerschmid und *E. Lange*, Über Solvatationsenergie und Verteilungskoeffizienten. Eine Erwiderung auf einige Arbeiten von Karl Fredenhagen über elektrolytische Lösungskräfte. (Eingegangen am 27. 4. 31.)

Chr. Winther, Über den Becquerel-Effekt. IV. (Mit 12 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 5. 31.)

Über Abweichungen von der Helmholtzschen Theorie elektrokinetischer Erscheinungen.

Von

H. Reichardt.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Strömungsforschung.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 21. 3. 31.)

Berechnung des Strömungspotentiales. Diskussion der elektrosmotischen Rückwirkung. Bestimmung der Doppelschichtdicke. Die gewöhnliche Elektrosmose. Das elektrokinetisch wirksame Potential.

Die elektrokinetischen Erscheinungen lassen sich auf die Bewegung elektrischer Ladungen an der Flüssigkeitsgrenzfläche zurückführen. Die verschiedensten Annahmen über den Aufbau der geladenen Grenzfläche führen zu qualitativ gleichen Gesetzmässigkeiten über den Zusammenhang zwischen den mechanischen und den elektrischen Vorgängen. Die einzelnen mathematischen Formulierungen unterscheiden sich lediglich durch verschiedene unbestimmte Faktoren. In der Theorie von Helmholtz-Smoluchowski-Freundlich wird der elektrokinetische Potentialsprung postuliert, während bei Lamb der Koeffizient der Gleitreibung als unbestimmte Grösse auftritt. Bei dem Studium der chemischen Beeinflussung elektrokinetischer Erscheinungen zeigte sich die Helmholtzsche Auffassung überlegen. Trotzdem ist aber die Kritik an den Helmholtzschen Vorstellungen nicht verstummt. Seine Ansätze werden als zu speziell bemängelt (vgl. die zusammenfassende Darstellung in der Kapillarchemie von Freundlich[1])). Die verschiedenen geäusserten Bedenken gegen den Helmholtzschen Ansatz gaben die Veranlassung zu der vorliegenden Arbeit, in der die Formeln für das elektrische Strömungspotential und für die Elektrosmose in zylindrischen Rohren unter allgemeineren Voraussetzungen erneut abgeleitet werden. Auch mit Rücksicht auf neuere Versuchsergebnisse von Ettisch und Zwanzig[2]), die ein bisher nicht beobachtetes Verhalten des Strömungspotentials zeigen, erschien eine verallgemeinerte Ableitung angebracht.

---

[1]) H. Freundlich, Kapillarchemie. 4. Aufl. 1930. [2]) Ettisch und Zwanzig, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 151. 1930.

Der Rechnung mögen folgende Betrachtungen über das physikalische Verhalten der Doppelschichtzone vorausgehen: In einem Volumenelement der Flüssigkeit sind normalerweise gleichviel positive und negative Ionenladungen vorhanden. In der Nähe der Oberfläche ist aber das Ladungsgleichgewicht durch die dort herrschenden elektrischen Kräfte gestört. Der Ladungsüberschuss der Ionen ist die wirksame Ladung, deren räumliche Dichte stetig mit wachsender Entfernung von der Oberfläche abnimmt[1]). Die Ladungsdichte ist massgebend für die Kräfte, welche ein tangential zur Wand gerichtetes Feld auf die Flüssigkeit ausübt. Bei der Elektrosmose ist dieses Feld durch die äussere EMK vorgegeben, während das Feld des Strömungspotentials eine Folge des Strömungsvorganges ist. Die Feldkräfte des Strömungspotentials wirken entgegen der Strömungsrichtung und verringern die durch mechanische Kräfte erzeugte Bewegung der Ladungen. Diese Rückwirkung des erzeugten Potentials verringert daher das Strömungspotential selbst bzw. der Konvektionsstrom an der Wand ist am grössten, wenn das Strömungspotential durch Kurzschluss der Rohrenden aufgehoben ist. Die Geschwindigkeit der Flüssigkeit ist nicht identisch mit der Geschwindigkeit der Ladungen. Denn die Ladungsträger sind Ionen, die in der Flüssigkeit wandern, wenn ein elektrisches Feld auf sie wirkt. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Ladungen hängt von der Art der vorhandenen Ionen, ihrer Verteilung und der Grösse ihrer Solvatation ab. Ebenso sind die Ladungsdichte und die Dielektrizitätskonstante von der Ionenverteilung abhängig. Diese drei Grössen sind daher Funktionen der Wandkräfte bzw. des Wandabstandes. Da die Berücksichtigung einer örtlich veränderlichen Dielektrizitätskonstanten zu unübersichtlichen Endformeln führt, und man über den Verlauf dieser Konstanten vorläufig doch keine Aussagen machen kann, wird die Dielektrizitätskonstante in den diskutierten Formeln als vom Wandabstand unabhängig betrachtet. Von Helmholtz wurde vorausgesetzt, dass der Zähigkeitskoeffizient einer isotropen Flüssigkeit in unmittelbarer Wandnähe den gleichen Wert besitzt wie im Innern der Flüssigkeit. Die Versuche von Ettisch und Zwanzig (loc. cit.) zeigen aber, dass in der Grenzflächenschicht besondere Zähigkeitsverhältnisse auftreten können. Für den allge-

[1]) Diese Vorstellungen über den Aufbau der Doppelschicht gehen auf Helmholtz zurück. Nach Gouy und Chapman, welche den Mechanismus der Ladungsverteilung untersuchten, wird die Helmholtzsche räumliche Doppelschicht auch als diffuse Doppelschicht bezeichnet.

meinen Fall muss man daher annehmen, dass der Zähigkeitskoeffizient von seinem normalen Werte im Innern der Flüssigkeit mit wachsender Wandnähe auf den unendlich hohen Wert der fest adsorbierten Flüssigkeitsschicht ansteigt.

Berechnung des Strömungspotentiales.

Wegen eines Verfahrens zur Bestimmung der Doppelschichtdicke soll sich die Ableitung der Formel für das Strömungspotential auf ein zylindrisches Rohr mit ringförmigem Querschnitt beziehen. Der grössere Radius des Querschnittes sei r_1, der kleinere $r_2 \cdot r_1 - r_2$ soll klein sein im Verhältnis zu r. Dann kann man das Rohr mit ringförmigem Querschnitt als Kanal mit parallelen, in sich geschlossenen Wänden auffassen. Es herrschen also an beiden Wänden in gleichen Wandabständen annähernd gleiche Geschwindigkeiten, und zwar sind die Geschwindigkeiten gleicher Abstände an allen Rohrstellen dieselben, von dem vorderen Rohrgebiet, der sogenannten Anlaufstrecke, abgesehen. Alle Stellen der inneren Rohrwände sollen die gleiche homogene Doppelschicht aufweisen. Dann sind auch die Grössen q (Ladungsdichte), φ (Potentialverlauf), μ' (Zähigkeit) und D' (Dielektrizitätskonstante) auf den Zylinderflächen im Abstande y von den Wänden konstant. (Ausserhalb der Doppelschicht ist $\mu' = \mu = \text{const}$ und $D' = D = \text{const.}$) Bei Vernachlässigung der Anlaufeinflüsse ist also der Wandabstand y die einzige unabhängige Veränderliche. Für diesen Fall lautet die Poissonsche Gleichung, welche die Ladungsdichte q mit dem Potentialverlauf φ verknüpft:

$$\frac{4\pi q}{D'} = \frac{d^2\varphi}{dy^2} + \frac{1}{r+y}\frac{d\varphi}{dy}. \tag{1}$$

Ist der y-Bereich $0 < y < d$, in dem sich φ mit y ändert, klein im Verhältnis zum Rohrradius, so kann das Glied mit $\frac{d\varphi}{dy}$ vernachlässigt werden. Die bei Strömungspotentialversuchen verwendeten Kapillaren genügen der Bedingung $\frac{d}{r} \simeq 0$.

Auf der Fläche von der Grösse $2\pi(r_1 + r_2)l$ bewegt sich der Konvektionsstrom der Ladungen in der Strömungsrichtung. Bei einem Rohr aus isolierendem Material stellt die Flüssigkeit die einzige Rückleitung für den Wandstrom dar. Der Leitungsstrom durch den Flüssigkeitsquerschnitt, der Strömungsstrom, hat also die gleiche Grösse und das entgegengesetzte Vorzeichen wie der Konvektions-

strom an der Wand. Die Geschwindigkeit der Ladungsbewegung besteht aus zwei Anteilen, der Geschwindigkeit u der Flüssigkeit und der Geschwindigkeit $c\frac{E}{l}$ der Ladungen relativ zur Flüssigkeit. $\frac{E}{l}$ ist die Feldstärke des Strömungspotentials E eines Rohres mit der Länge l. Die Grösse c könnte man als Wanderungsgeschwindigkeit (also Geschwindigkeit bei der Feldstärke 1) der überschüssigen Ladungen bezeichnen. Nur beim Vorhandensein einer einzigen Anionen- bzw. Kationenart lässt sich die überschüssige Ladung auf eine überschüssige Ionenart zurückführen und dadurch c unmittelbar feststellen. Im allgemeinen gilt für c die Gleichung:

$$\sum^{d} nv - \sum^{i} nv = c \sum n, \tag{2}$$

in welcher v die Wanderungsgeschwindigkeit einer Ionenart und n ihre Wertigkeit bedeutet. Die erste Summe bezieht sich auf die Doppelschicht, die zweite auf das Innere der Flüssigkeit. Diese Summen bestehen nur aus positiven Gliedern, da v gleichzeitig mit n das Vorzeichen wechselt. Gleichung (2) entspricht der erhöhten Leitfähigkeit in der Doppelschicht, welche durch den Ladungsüberschuss Σn der Ionen verursacht wird. Die Geschwindigkeit der Ladungen relativ zum Rohr beträgt $u - c\frac{E}{l}$, da das Feld des Strömungspotentials der durch den Strömungsvorgang verursachten Ladungsbewegung entgegenwirkt. Für die Grösse des Strömungsstromes (im elektrostatischen Mass ausgedrückt) hat man dann:

$$J = -2\pi(r_1 + r_2)\int_0^d \left(u - c\frac{E}{l}\right) q\,dy. \tag{3}$$

Das Integral ist über die Dicke d der Doppelschicht zu erstrecken. Führt man $q\,dy$ aus der Poissonschen Gleichung ein, und integriert partiell, so erhält man weiter

$$\left.\begin{aligned} J &= -\frac{r_1 + r_2}{2}\int_0^d \left(u - c\frac{E}{l}\right) D'\,d\left(\frac{d\varphi}{dy}\right) \\ &= \frac{r_1 + r_2}{2}\left[-\left|\left(u - c\frac{E}{l}\right) D'\frac{d\varphi}{dy}\right|_0^d + \int_0^d \frac{d}{dy}\left(D'\left(u - c\frac{E}{l}\right)\right) d\varphi\right]. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

An der Wand verschwinden u und c. An der Grenze d ist $\frac{d\varphi}{dy} = 0$.

Somit wird das erste Glied in der eckigen Klammer Null. Eliminiert man den Strömungsstrom mit Hilfe des OHMschen Gesetzes

$$E = J\frac{sl}{\pi(r_1^2 - r_2^2)},$$

so erhält man für das Strömungspotential:

$$E = \frac{sl}{2\pi(r_1 - r_2)}\int_0^d \frac{d}{dy}\left(D'\left(u - c\frac{E}{l}\right)\right)d\varphi. \tag{5}$$

Aus Gleichung (5) ist noch u zu eliminieren, und zwar mit Hilfe der Bewegungsgleichung für die Doppelschicht. Diese erhält man in einfacher Weise aus der Gleichgewichtsbedingung der Schubspannungen:

$$\tau_p = \tau_\mu + \tau_E. \tag{6}$$

τ_p ist die Schubspannung, die das Druckgefälle $\frac{p}{l}$ den Flüssigkeitsschichten im Abstande y von den Wänden erteilt. Der durch die Reibungswirkung der Flüssigkeit hervorgebrachte Gegenschub ist τ_μ und τ_E bedeutet die elektrische Schubkraft, welche hervorgerufen wird durch die Kraftwirkung des Feldes auf die Ladungen innerhalb der betrachteten Schichten im Abstande y. Wegen der geringen Ausdehnung der Doppelschicht ist τ_p in der geladenen Zone praktisch konstant und wird daher durch die Gleichung bestimmt:

$$2\pi(r_1 + r_2)\tau_p = \pi(r_1^2 - r_2^2)\frac{p}{l}\cdot \tag{7}$$

Da die Strömung in unmittelbarer Wandnähe stets laminar ist, besteht für τ_μ die Beziehung:

$$\tau_\mu = \mu'\frac{du}{dy}\cdot \tag{8}$$

Für die elektrische Schubspannung gilt: $d\tau_E = \frac{E}{l}q\,dy$. Hieraus folgt bei Verwendung der POISSONschen Gleichung:

$$\tau_E = \frac{E}{4\pi l}\int_y^d D'd\left(\frac{d\varphi}{dy}\right)\cdot \tag{9}$$

Führt man die Gleichungen (7), (8) und (9) in (6) ein, so erhält man die Bewegungsgleichung für die Doppelschicht:

$$\frac{du}{dy} = \frac{(r_1 - r_2)p}{2\mu' l} - \frac{E}{4\pi\mu' l}\int_y^d D'd\left(\frac{d\varphi}{dy}\right)\cdot \tag{10}$$

Die Verhältnisse werden sehr viel übersichtlicher, wenn man $D' = D$ setzt, weil D vom Wandabstand unabhängig ist. Dann erscheint in Gleichung (5) nur die erste Ableitung von u und eine Integration der Gleichung (10) erübrigt sich. Eliminiert man $\frac{du}{dy}$ aus Gleichung (5) und löst nach E auf, so erhält man, wenn im Rohrinnern $\mu' = \mu = \text{const}$ ist:

$$E\left[1 + \frac{Ds}{2\pi(r_1 - r_2)}\left(\frac{D}{4\pi\mu}\int_0^d \frac{\mu}{\mu'}\frac{d\varphi}{dy}d\varphi + \int_0^d \frac{d\varphi}{dy}dc\right)\right] = \frac{sD}{4\pi\mu}p\int_0^d \frac{\mu}{\mu'}d\varphi. \quad (11)$$

In dieser Gleichung sind die elektrischen Grössen in elektrostatischen Einheiten ausgedrückt.

Die Rückwirkung des Feldes auf die Ladungen ist zu vernachlässigen, wenn ein genügend weites Rohr vorliegt ($r_1 - r_2$ muss gross sein), oder wenn der spezifische Widerstand der verwendeten Flüssigkeit sehr klein ist. Dann wird die eckige Klammer gleich Eins. Sind diese Voraussetzungen nicht erfüllt, so ist wenigstens das zweite Glied in der eckigen Klammer zu vernachlässigen, wenn

$$c \ll \frac{10^{-4} D\zeta}{36\pi\mu} \quad (12)$$

ist. Diese Bedingung erhält man durch eine grössenordnungsmässige Abschätzung: Das erste Integral ist $\sim \frac{D\zeta^2}{9 \cdot 10^4 \cdot 4\pi\mu d}$ wenn das elektrokinetische Potential ζ in Volt ($= {}^1/_{300}$ *ESE*) ausgedrückt wird. Das zweite Integral ist $\sim \frac{c\zeta}{d}$. Hier soll ζ ebenfalls in Volt ausgedrückt werden, wodurch dann c in $cm^2/s \cdot$Volt erhalten wird. Setzt man in den Ausdruck (12) häufig auftretende Zahlenwerte ein ($D \sim 80$; $\zeta \sim 0{,}05$; $\mu \sim 0{,}01$), so erhält man: $c \ll 3{,}5 \cdot 10^{-4}\,cm^2/s \cdot$Volt. Die Grösse c ist als Mittelwert von Ionenwanderungsgeschwindigkeiten kleiner als die grösste Wanderungsgeschwindigkeit, nämlich die des H-Ions von $3{,}3 \cdot 10^{-6}\,cm^2/s \cdot$Volt. Man kommt also zu dem Ergebnis, dass die Bedingung (12) tatsächlich erfüllt ist, bzw. dass selbst in engen Rohren die Bewegung der Ladungen relativ zur Flüssigkeit belanglos ist. Dabei ist allerdings vorauszusetzen, dass das H-Ion nicht etwa durch Abgabe seiner Flüssigkeitshülle in der Doppelschicht eine abnorm hohe Wanderungsgeschwindigkeit erlangt. Bei allen anderen Ionen könnte die Beseitigung der Solvatation keine Rolle spielen[1]).

[1]) Betrachtungen über den Einfluss erhöhter Ionenbeweglichkeit in der Doppelschicht finden sich in der Kapillarchemie von FREUNDLICH 1930.

Die Gleichung (11) erhält nach Streichen des Gliedes mit c, nach Multiplikation der rechten Seite mit $\varkappa$ (siehe unten) und nach Einführung der Substitutionen

$$k = \frac{s D^2}{8 \pi^2 \mu (r_1 - r_2)} \int_0^d \frac{\mu}{\mu'} \frac{d\varphi}{dy} d\varphi, \tag{13}$$

$$C = \frac{s D \zeta}{4 \pi \mu}, \tag{14}$$

$$\zeta = \int_0^d \frac{\mu}{\mu'} d\varphi \tag{15}$$

folgende Form:

$$\underline{E(1 + k) = C \varkappa p.} \tag{16}$$

Der Faktor $\varkappa$ berücksichtigt den Einfluss der laminaren Anlauflänge. Für $\varkappa$ gelten folgende Näherungsformeln[1]):

$$\varkappa_1 = \frac{\alpha_1 + 16 \dfrac{l_1}{r_1 R_1}}{\beta_1 + 16 \dfrac{l_1}{r_1 R_1}}, \tag{17a}$$

$$\varkappa_2 = \frac{\alpha_2 + 6 \dfrac{l_2}{a R_2}}{\beta_2 + 6 \dfrac{l_2}{a R_2}}. \tag{17b}$$

$\varkappa_1$ bezieht sich auf ein gewöhnliches Rohr ($r_2 = 0$), $\varkappa_2$ berücksichtigt den Einfluss des laminaren Anlaufes bei einem Rohr mit ringförmigem Querschnitt ($2a = r_1 - r_2 \ll r_1$). $R = \frac{r \bar{u} \varrho}{\mu}$ $\left(\text{bzw. } \frac{a \bar{u} \varrho}{\mu}\right)$ ist die Reynoldssche Zahl, $\bar{u}$ die mittlere Geschwindigkeit und ϱ die Dichte der Flüssigkeit. α berücksichtigt die erhöhte Elektrizitätsentwicklung und β den erhöhten Druckverlust im Anlauf. Es ist $\alpha < \beta$, so dass $\varkappa < 1$. $16 \frac{l_1}{r_1 R_1}$ ist der Poiseuillesche Druckabfall in Geschwindigkeitshöhen $\frac{p}{\frac{\varrho}{2} \bar{u}_1^2}$

[1]) Diese Formeln entstammen einer demnächst erscheinenden Arbeit des Verfassers (Fortsetzung der Dissertation: Elektrische Potentiale bei laminarer und bei turbulenter Strömung, Göttingen 1928).

für das Kreisrohr. $6\frac{l_2}{aR_2}$ ist derjenige eines Ringrohres, das hier als Kanal mit parallelen Wänden aufgefasst ist. Die Krümmung der Kanalwände ist belanglos, falls nur $a \ll r$ ist.

Diskussion der elektrosmotischen Rückwirkung. Bestimmung der Doppelschichtdicke.

Bei langen engen Rohren ist $\varkappa \sim 1$, d. h. es ist die hydrodynamische Voraussetzung für die Gültigkeit der Helmholtzschen Gleichung $E' = Cp$ erfüllt. In engen Kapillaren darf aber die Grösse k nicht vernachlässigt werden, es sei denn, dass s, D und ζ klein sind (Zahlenwerte von k stehen in Tabelle I und II). Dass das wirkliche Potential E um den Faktor $(1+k)$ kleiner ist als das Helmholtzsche Potential $E' = Cp$ lässt sich noch folgendermassen beweisen: Es sei J_0 der Betrag, um den der Helmholtzsche Konvektionsstrom J' durch die elektrosmotische Wirkung des Strömungspotentials E verringert wird. (J_0 würde also als konvektiver Oberflächenstrom entstehen, wenn das entgegengesetzt zu J_0 gerichtete Druckgefälle $\frac{p}{l}$ aufgehoben wäre.) Dann ist der Helmholtzsche Strömungsstrom $-J'$ um J_0 grösser als der beim Potential E tatsächlich fliessende Querschnittsstrom J_q:

$$-J' = J_q + J_0 = J_q\left(1 + \frac{J_0}{J_q}\right).$$

Dividiert man beide Seiten dieser Gleichung durch den Rohrwiderstand, so erhält man:

$$E' = E\left(1 + \frac{J_0}{J_q}\right) = Cp.$$

$\frac{J_0}{J_q}$ ist aber identisch mit k. Diese Beziehung wurde (für $\mu' = \mu$ und $r_2 = 0$) von v. Smoluchowski[1]) nachgewiesen.

Zur Ableitung der Beziehung $k = \frac{J_0}{J_q}$ streiche man in Gleichung (10) das Glied mit p und führe $\frac{du}{dy}$ $\left(\text{prop. } \frac{1}{\mu'}\frac{d\varphi}{dy}\right)$ aus dieser Gleichung in die Gleichung (4) für den Konvektionsstrom J $\left(\text{prop. } \int \frac{du}{dy}\, d\varphi\right)$ ein. Man erhält dann den elektrosmotischen Konvektionsstrom J_0 $\left(\text{prop. } \int \frac{1}{\mu'}\frac{d\varphi}{dy}\, d\varphi\right)$. J_q ergibt sich aus dem Ohmschen Gesetz. Streicht man in Gleichung (10) das Glied mit E, so erhält man den Konvektionsstrom, der durch ein Druckgefälle erzeugt wird.

---

1) M. v. Smoluchowski, Physikal. Z. **6**, 529. 1905.

Dass der Oberflächenstrom J_0 schon in Kapillaren eine wesentliche Rolle spielt, bei denen der Doppelschichtquerschnitt im Vergleich zum Rohrquerschnitt noch vollkommen zu vernachlässigen ist, hat folgende Gründe: Einerseits befinden sich verhältnismässig viele Ladungsträger in der Doppelschicht (besonders bei hohen s, D und ζ), andererseits sind die Geschwindigkeiten dieser Ladungen bedeutend grösser als die Ionengeschwindigkeiten des elektrolytischen Querschnittsstromes. Wie auf S. 342 gezeigt wurde, sind die Ionengeschwindigkeiten in der Doppelschicht zu vernachlässigen und sie wären auch im Innern der Flüssigkeit bedeutungslos, wenn der Flüssigkeitsquerschnitt nicht ganz erheblich grösser wäre als der Doppelschichtquerschnitt. Hat man es aber mit ganz engen Kanälen zu tun (z. B. bei Filtern oder Membranen), wo diese Bedingung nicht mehr zutrifft, so kann kein nennenswertes Strömungspotential entstehen, da praktisch nur die Wandladungen vorhanden sind. In diesem Falle ist das Helmholtzsche Potential E' gleichsam durch eine Wand von hoher Leitfähigkeit kurzgeschlossen.

Dass die elektrosmotische Wirkung des Strömungspotentials bislang nicht berücksichtigt wurde, mag folgenden Grund haben. Die Feldkräfte des Strömungspotentials sind im allgemeinen so gering, dass sie keine mechanisch nachweisbaren elektrosmotischen Effekte hervorbringen könnten. Weder die überführte Flüssigkeitsmenge [Gleichung (20)] noch die Drucksteigerung [Gleichung (21)] wäre messbar. Hiergegen ist nun einzuwenden, dass es gar nicht auf die geförderte Menge ankommt, sondern ausschliesslich auf die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsteilchen in der Doppelschicht. Bei der Erzeugung eines Strömungspotentials sind aber die Geschwindigkeiten dieser wandnahen Schichten ebenfalls unmessbar klein, selbst bei starker Mengenförderung, und sie sind in engen Röhren $\left(\text{wegen } \frac{du}{dy} \sim pr \text{ siehe Gleichung (10)}\right)$ vergleichbar mit den kleinen elektrosmotischen Geschwindigkeiten. Da sich letztere auf den ganzen Querschnitt beziehen, ergibt sich der enorme Unterschied in der Mengenförderung — einerseits durch Druck, andererseits durch elektrische Kräfte — bei vergleichbaren Strömungsgeschwindigkeiten $\left(\text{bzw. } \frac{du}{dy}\right)$ in der Doppelschicht.

Da die Stärke des elektrosmotischen Konvektionsstromes J_0 von der Doppelschichtdicke abhängt, kann man aus der experimentellen Bestimmung der Grösse $k = \frac{J_0}{J_q}$ die Doppelschichtdicke ermitteln. Solche Messungen sind von Stock[1]) ausgeführt worden. Dieser be-

[1]) J. Stock, Krak. Anz. (A) **1912**, 635.

stimmte die erhöhte Leitfähigkeit von Lösungen bei Zusatz von Quarzsand, welcher die Flüssigkeitsoberfläche vergrösserte und den Querschnitt herabsetzte. Da die Grösse k in die Formel für das Strömungspotential eingeht, lässt sich d auch noch aus Potentialmessungen gewinnen. Eine solche Bestimmung der Doppelschichtdicke unter verschiedenen Versuchsbedingungen ist gleichbedeutend mit dem quantitativen experimentellen Nachweis der elektrosmotischen Rückwirkung.

In Fig. 1 ist das Ende eines Rohres abgebildet, in welches ein kurzer, zylindrischer Glasstift von der Länge l_2 eingeführt werden kann. Der Radius r_2 dieses Stiftes ist nur wenig kleiner als der Radius r_1 des Rohres. Durch Einführung des Stiftes wird die Durchflussmenge auf einen ganz geringen Betrag vermindert und die verfügbare Druckdifferenz liegt praktisch in voller Stärke an den Enden des kurzen Ringrohres von der Länge l_2. Das Strömungspotential wird an den Enden des Kreisrohres gemessen. Nach der HELMHOLTZschen Theorie müsste es gleichgültig sein, ob sich der Stift im Kreisrohr befindet oder nicht. In Wirklichkeit ist aber — das zeigen die in Tabelle I und II aufgeführten Messungen — das Potential E_2 bei engem Querschnitt kleiner als das Potential E_1 bei weitem Querschnitt. Aus den gemessenen Verhältnissen $v = \left(\frac{E_1 \varkappa_2}{\varkappa_1 E_2}\right)_p = \frac{1+k_2}{1+k_1}$; $w_1 = \frac{E_1}{p\varkappa_1} = \frac{C}{1+k_1}$ [Gleichung (16)] und aus $k_1 = \frac{r_1 - r_2}{r_1} k_2 = \frac{2a}{r_1} k_2$ [Gleichung (13)] kann man nun die Doppelschichtdicke d berechnen, wenn die Funktionen $\mu'(y)$ und $\varphi(y)$ bekannt sind. Ist beispielsweise $\mu' = \mu$ und $\frac{d\varphi}{dy} = \frac{\zeta}{d}$, so ergeben sich folgende Gleichungen:

$$k_2 = \frac{v-1}{1 - 2\frac{a}{r_1} v} = \frac{10^{-18} s D^2 \zeta^2}{12{,}8\, \mu a d} \qquad k_1 = \frac{2a}{r_1} k_2. \tag{18}$$

$$w_1 (1 + k_1) = \frac{8{\cdot}67\, s D \zeta}{10^{11} \mu}. \tag{19}$$

In diesen Gleichungen gelten s in Ohm · cm, ζ in Volt und $w_1 = \frac{E_1}{p\varkappa_1}$ in Volt · cm²/g. Zunächst berechnet man k_2 aus v. Dann ergeben sich k_1 aus k_2, ζ aus k_1 und w_1 und endlich d aus k_2 und ζ. Verläuft das Doppelschichtpotential nach der Funktion $\varphi = \zeta\left(1 - e^{-\frac{2y}{d}}\right)$, so ist der Abstand d, in welchem φ nur noch um $\frac{\zeta}{e^2}$ kleiner ist, als sein asymp-

totischer Endwert ζ, ein Mass für die Doppelschichtdicke. Bei dieser φ-Funktion ist das Integral der Gleichung (13) über den ganzen Halbmesser zu erstrecken und man erhält $\left(\text{da } e^{-\frac{4r}{d}} \simeq 0 \text{ ist}\right)$ dasselbe Resultat wie bei $\varphi = \frac{\zeta}{d} y$.

Über den Aufbau der Apparatur sei folgendes mitgeteilt. Der Stift l_2 (Fig. 1) sitzt auf der Verlängerung des Kolbens k einer Glasspritze, wie sie für medizinische Zwecke verwendet wird. Der Zylinder z dieser Spritze ist durch ein Zwischenstück

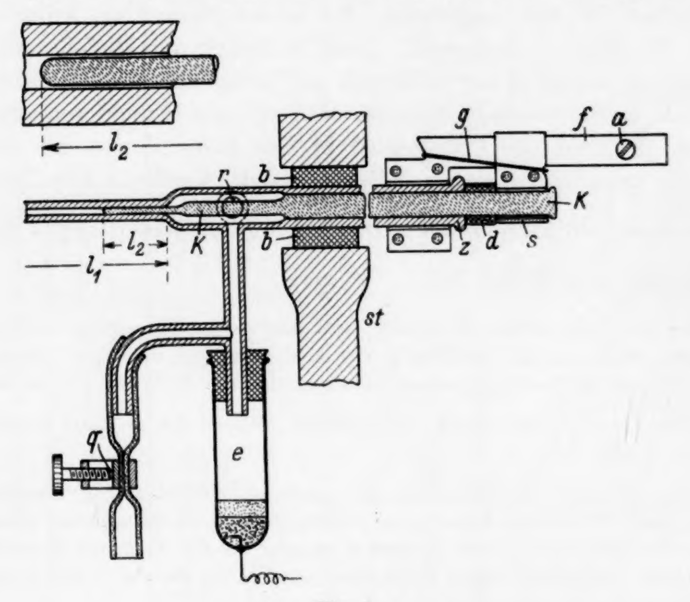


Fig. 1.

mit dem Rohr l_1 verbunden, und zwar sind die Teile miteinander verschmolzen. Im plastischen Zustande wurde das Zwischenstück so gerichtet, dass sich der Stift axial in das Kreisrohr schieben lässt[1]). Am Ende des Kolbens befindet sich eine Schelle *s*, die ein Führungsblech *f* locker umfasst. Auf diese Weise wird der Stift gegen starke Verdrehung gesichert (die Justierung des Stiftes ist nicht für alle Winkelstellungen gleich gut). *d* ist ein Distanzring und *g* ein Gummiband, dessen Spannung verhindert, dass der Wasserdruck den Stift aus dem Rohr treibt. Es ist zweckmässig, wenn sich der herausgezogene Stift in der strömenden Flüssigkeit befindet (siehe unten), welche durch das Rohr *r* über den Abstellhahn zum Sammelbecken fliesst. Die Anschlagschraube *a* markiert die ausgezogene Stellung des Stiftes. *e* ist eine

---

[1]) Die Glasbläserarbeiten wurden von Herrn Glasbläsermeister ALFRED MITTELBACH, Göttingen, ausgeführt.

Kalomelelektrode. Durch zeitweiliges kurzes Öffnen des Quetschhahnes q kann verhindert werden, dass heraufdiffundierendes KCl in die abströmende Flüssigkeit gelangt. Der Glaszylinder z ist in ein Bernsteinfutter b gefasst, welches in einen Ständer st übergeht. Der Ständer ist auf dem Experimentiertisch montiert und trägt somit den hier beschriebenen Apparaturteil. Der Einlauf des Rohres l_1 ist mit einem weiten, lotrecht aufgebauten Druckrohr verbunden. In verschiedenen Höhen münden Ablaufröhren in das Druckrohr. Dieses kann man daher bis zu einer bestimmten, gerade geöffneten Ablaufstelle mit Flüssigkeit füllen.

Die in Tabelle I und II verzeichneten Messungen wurden an destilliertem Wasser ausgeführt. Bei beiden Messreihen wurden dieselben Druckhöhen eingestellt. Auch bezüglich der Dimensionen des Kreisrohres, bezüglich der Zähigkeit und bezüglich der entsprechenden Zahlen R_1 unterschieden sich die Messreihen I und II nicht voneinander. Dagegen bestand ein Unterschied in den Dimensionen des Stiftes, wodurch verschieden grosse Effekte erzielt wurden. Die Tabellen zeigen, dass $\frac{E}{p}$ mit wachsendem Druck abnimmt, dass dagegen $w = \frac{E}{p\varkappa}$ unabhängig vom Druck ist.

In $\varkappa$ gehen die Grössen R, α und β ein. Die Zahlen R_1 wurden aus Mengenmessungen bestimmt. Da das Messen von Ausflussmengen bei engem Querschnitt zu viel Zeit in Anspruch genommen hätte, wurden die R_2-Werte aus der Druckgleichung $\frac{p}{\frac{\varrho}{2}\bar{u}_2^2} = \frac{6\,l_2}{a\,R_2}$ berechnet ($R_2 = 0{\cdot}025\,p$). Wegen der geringen Durchflussmenge konnte in der Druckgleichung das quadratische Glied mit β_2 vernachlässigt werden, zumal es bei der $\varkappa$-Berechnung nur auf eine rohe R-Bestimmung ankommt. Die Koeffizienten α und β des Faktors $\varkappa$ hängen von der Form des Einlaufes ab (eine nähere Begründung dieses Verhaltens findet sich in der auf S. **343** erwähnten Arbeit). β_1 bzw. β_2 lassen sich nach den Gleichungen

$$\frac{p}{\frac{\varrho}{2}\bar{u}_1^2} = \beta_1 + \frac{16\,l_1}{r_1\,R_1} \quad \text{bzw.} \quad \frac{p}{\frac{\varrho}{2}\bar{u}_2^2} = \beta_2 + \frac{6\,l_2}{a\,R_2}$$

aus Druck- und Mengenmessungen bestimmen. Liegen β_1 bzw. β_2 fest, so hat man α_1 bzw. α_2 so zu wählen, dass $\frac{E}{\varkappa}$ proportional p wird. Für scharfkantigen Einlauf hat man etwa: $\alpha_1 \sim 0{,}32$; $\beta_1 \sim 2{,}40$, für gut ausgerundeten Einlauf $\alpha_1 \sim 0{,}45$; $\beta_1 \sim 2{,}20$; $\alpha_2 \sim 0{,}23$; $\beta_2 \sim 1{,}63$. Bei Messreihe I war der Einlauf des Kreisrohres scharfkantig, bei Messreihe II war er ausgerundet. Der Einlauf des Ringrohres war in beiden Fällen ausgerundet (die Spitzen der Glasstifte waren gut abgeschmolzen). Bei Messreihe I war $l_2 = 1$ cm; $2a = r_1 - r_2 = 0{\cdot}0021$ cm. Die Strömung bei engem Querschnitt zeigte keine merkliche Anlaufwirkung und eine Korrektur durch $\varkappa_2$ erübrigte sich $\left(\frac{6\,l_2}{a\,R_2} = \frac{11{,}4 \cdot 10^4}{p};\ \varkappa_2 \sim 1\right)$. Bei Messreihe II war $l_2 = 0{,}75$; $2a = 0{,}0041$.

Tabelle I.

$r_1 = 0{\cdot}0547$; $r_2 = 0{\cdot}0505$; $a = 0{\cdot}0021$; $\mu = 0{\cdot}011$; $\alpha_1 = 0{\cdot}32$; $\alpha_2 = 0{\cdot}23$; $\frac{16\, l_1}{r_1 R_1} = \frac{16100}{R_1}$.

$l_1 = 55$; $l_2 = 1$; $s = 1{\cdot}02 \cdot 10^5$; $R_2 = 0{\cdot}025 p$; $\beta_1 = 2{\cdot}40$; $\beta_2 = 1{\cdot}63$; $\frac{6\, l_2}{a R_2} = \frac{11{\cdot}4 \cdot 10^4}{p}$.

Druckhöhe p		R		$\varkappa$		E (Volt)		$10^3 \frac{E}{p}$		$10^3 w_1$	v
Nr.	cm H_2O	1	2 (ber.)	1	2	1	2	1	2 $(\sim 10^3 w_2)$		
3	66·8	190	1·67	$0{\cdot}97_5$	$0{\cdot}99_9$	$0{\cdot}38_2$	$0{\cdot}34_5$	5·71	5·16	5·86	$1{\cdot}13_5$
6	127	360	3·18	$0{\cdot}95_6$	$0{\cdot}99_8$	$0{\cdot}71_5$	$0{\cdot}66_0$	5·63	5·20	5·90	$1{\cdot}13_5$
9	187	530	5·67	$0{\cdot}93_5$	$0{\cdot}99_8$	$1{\cdot}04_0$	$0{\cdot}97_3$	5·56	5·20	5·95	$1{\cdot}14_5$
12	247	670	6·16	$0{\cdot}92_0$	$0{\cdot}99_7$	$1{\cdot}35_0$	$1{\cdot}28_0$	5·47	5·18	5·93	$1{\cdot}14_5$
15	317·5	810	7·94	$0{\cdot}90_8$	$0{\cdot}99_6$	$1{\cdot}70_0$	$1{\cdot}63_5$	5·35	5·15	5·91	$1{\cdot}14_8$
								Mittel:	5·18	5·91	$1{\cdot}14_2$

Ergebnis: $k_2 = 0{\cdot}156$; $k_1 = 0{\cdot}012$; $\zeta = 0{\cdot}093$ Volt; $d = 1{\cdot}22 \cdot 10^{-7}$ cm.

Tabelle II.

$r_1 = 0{\cdot}0547$; $r_2 = 0{\cdot}0465$; $a = 0{\cdot}0041$; $\mu = 0{\cdot}011$; $\alpha_1 = 0{\cdot}45$; $\alpha_2 = 0{\cdot}23$; $\frac{16\, l_1}{r_1 R_1} = \frac{16100}{R_1}$.

$l_1 = 55$; $l_2 = 0{\cdot}75$; $R_2 = 0{\cdot}025 p$; $\beta_1 = 2{\cdot}20$; $\beta_2 = 1{\cdot}63$; $\frac{6\, l_2}{a R_2} = \frac{4400}{p}$.

Druck p Nr.	$\varkappa$		E		$10^3 \frac{E}{p}$		$10^3 w$		v
	1	2	1	2	1	2	1	2	
3	$0{\cdot}98_0$	$0{\cdot}97_9$	$0{\cdot}35_9$	$0{\cdot}34_4$	5·38	5·16	5·50	5·27	$1{\cdot}04_1$
6	$0{\cdot}96_3$	$0{\cdot}96_3$	$0{\cdot}68_1$	$0{\cdot}63_9$	5·36	5·03	5·57	5·23	$1{\cdot}06_3$
9	$0{\cdot}94_6$	$0{\cdot}94_5$	$0{\cdot}99_5$	$0{\cdot}92_5$	5·32	4·95	5·62	5·25	$1{\cdot}07_0$
12	$0{\cdot}93_4$	$0{\cdot}92_9$	$1{\cdot}29_8$	$1{\cdot}20_0$	5·25	4·85	5·62	5·23	$1{\cdot}07_2$
15	$0{\cdot}92_2$	$0{\cdot}91_0$	$1{\cdot}64_2$	$1{\cdot}51_2$	5·17	4·76	5·60	5·23	$1{\cdot}07_0$
						Mittel:	5·60	5·24	$1{\cdot}06_9$

Ergebnis: $k_2 = 0{\cdot}082$; $d = 1{\cdot}19 \cdot 10^{-7}$ cm.

Der Ausdruck $\frac{6\, l_2}{a\, R_2} = \frac{4400}{p}$ betrug nur das $\frac{0{,}75^2}{4{,}1/2{,}1} = \frac{1}{26}$-fache des Wertes von Messreihe I. Eine Korrektur durch $\varkappa_2$ war daher sehr notwendig.

Bei beiden Messreihen stimmen die v- und w-Werte gut miteinander überein. Nur bei Messung II, Druckhöhe 3 zeigt sich eine kleine Abweichung. Da beim kleinsten Druck die geringste Messgenauigkeit vorhanden ist, konnten diese Werte ohne Bedenken von der Mittelwertbildung ausgeschlossen werden. Aus den v- und w-Mittelwerten der Messreihe I wurden folgende Werte errechnet: $k_2 = 0{,}156$; $k_1 = 0{,}012$; $\zeta = 0{,}093$ Volt; $d = 1{,}22 \cdot 10^{-7}$ cm. Aus dem Versuch II[1]) ergab sich: $k_2 = 0{,}082$; $d = 1{,}19 \cdot 10^{-7}$ cm. Die gute Übereinstimmung der d-Werte beweist, dass k tatsächlich proportional $\frac{1}{r_1 - r_2}$ ist. Bei den d-Werten ist die zweite Stelle nach dem Komma ungenau. Im Hinblick auf unsere mangelhafte Kenntnis der Funktionen μ' und φ ist aber eine grosse Genauigkeit weder notwendig noch sinnvoll. Die Güte der d-Bestimmung wird dadurch beeinträchtigt, dass in k_2 die Differenz zweier Zahlen $(v-1)$ eingeht, welche nicht sehr verschieden voneinander sind. Grössere Fehler können auftreten, wenn die Doppelschicht nicht an allen Stellen des Rohres und des Stiftes die gleiche ist, oder wenn die Anlaufeinflüsse wesentlich stärker sind als der Doppelschichteffekt (die Koeffizienten $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ sind nur Näherungswerte!). Rohr und Stift müssen unbedingt aus gleichem Material bestehen und ihre Oberflächen sind in gleicher Weise zu behandeln[2]). Zur Vermeidung grösserer Anlaufeffekte muss man für eine grosse Rohrlänge l_1 und für eine geringe Spaltweite $2a$ sorgen (bei Messreihe II ist a schon reichlich gross). Der ringförmige Spalt darf aber auch nicht zu eng sein, da sonst der innere Widerstand im Vergleich zum Isolationswiderstand zu gross wird, was man am Schwanken des Nullpotentials (E bei $\bar{u} = 0$) erkennt[3]). Ausserdem fangen sich in

[1]) Bei dieser Versuchsreihe wurde dasselbe Wasser verwendet wie bei Messreihe I. Die Leitfähigkeit des Wassers, die inzwischen grösser geworden war, wurde nicht erneut gemessen. Häufigen Feststellungen entsprechend durfte angenommen werden, dass die Beziehungen gelten: $\left(\frac{s}{w}\right)_{\mathrm{I}} = \left(\frac{s}{w}\right)_{\mathrm{II}}$; $\zeta_{\mathrm{I}} = \zeta_{\mathrm{II}}$.

[2]) Wenn man die Verengung mit verschiedenen Stiften ausführt (etwa mit einem Einlaufstift und mit einem Auslaufstift) und wenn man in beiden Fällen die gleichen Resultate erzielt, so ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass die ganze innere Oberfläche dieselbe Doppelschicht aufweist.

[3]) Wenn das Potential bei engem Querschnitt nach Schliessen des Abstellhahnes nicht ganz auf den bei weitem Querschnitt festgestellten Nullwert zurück-

einem zu engen Spalt kleine Verunreinigungen, wodurch das Strömungspotential langsam absinkt. Auch bei den hier wiedergegebenen Versuchen trat nach längerer Beobachtungszeit dieses Absinken ein. Wurde dann der Stift aus dem Rohr entfernt, und liess man ihn einige Minuten in der austretenden Strömung, so erholte sich die Oberfläche wieder und man konnte bei erneuter Verengung den ursprünglichen Potentialwert reproduzieren.

Die gewöhnliche Elektrosmose.

Die gewöhnliche Elektrosmose wird durch eine vorgegebene äussere EMK erzeugt. In diesem einfachen Fall ist also keine Bedingungsgleichung für das Potential E vorhanden und die elektrosmotischen Vorgänge sind durch die Bewegungsgleichung vollständig bestimmt. Bei der Berechnung des Strömungspotentials wurde die Bewegungsgleichung für die Doppelschicht aufgestellt. Der weitere Verlauf der Geschwindigkeitsverteilung $u(y)$ wurde nicht diskutiert, da das Strömungspotential von den Vorgängen im Rohrinnern unabhängig ist. Bei der Elektrosmose handelt es sich aber gerade darum, $u(y)$ für das ganze Rohr zu ermitteln, um daraus die überführte Flüssigkeitsmenge bzw. den Druckunterschied an den Rohrenden herleiten zu können.

Die elektrosmotischen Strömungen liegen im Bereiche so geringer REYNOLDSscher Zahlen, dass auch im Rohrinnern nur Laminarströmung auftreten kann und Anlaufeinflüsse zu vernachlässigen sind. Es gilt daher die Gleichung $\tau_\mu = \mu' \frac{du}{dy}$ allgemein, wobei natürlich ausserhalb der Doppelschicht $\mu' = \mu = \text{const}$ zu setzen ist. Für die Schubspannung τ_p besteht die Beziehung

$$2\pi(r-y)\tau_p = \pi \frac{p}{l}(r-y)^2. \tag{7a}$$

Ganz entsprechend hat man für die elektrische Schubkraft:

$$2\pi(r-y)\tau_E = 2\pi \frac{E}{l}\int_y^d (r-y)q\,dy.$$

Führt man in diese Gleichung $(r-y)\,q\,dy$ aus Gleichung (1) ein, so erhält man wieder Gleichung (9). Aus den Gleichungen (6), (7a),

---

geht, so kann das daran liegen, dass der Kolben k nicht dicht genug in den Zylinder z eingepasst ist. Eine geringe Tropfenbildung am Zylinderende ist nicht zu vermeiden.

(8) und (9) folgt dann die Bewegungsgleichung, welche, nach u aufgelöst, folgende Form hat:

$$u = \frac{p}{2\mu l}\int_0^y \frac{\mu}{\mu'}(r-y)\,dy - \frac{ED}{4\pi\mu l}\int_0^y \frac{\mu}{\mu'}\,d\varphi. \qquad (10\,a)$$

Wenn man von der Doppelschichtzone absieht, entspricht das Glied mit p in Gleichung (10a) der POISEUILLEschen Geschwindigkeitsparabel und das Glied mit E stellt ein rechteckiges Geschwindigkeitsprofil dar. Ist die Doppelschichtdicke vernachlässigbar klein, so ergeben sich für die sekundliche Ausflussmenge Q bei $p=0$ und für die Drucksteigerung p bei $Q=0$ die bekannten Formeln:

$$Q = \frac{ED\zeta r^2}{4\mu l}, \qquad (20)$$

$$p = \frac{2ED\zeta}{\pi r^2}. \qquad (21)$$

In diesen Gleichungen ist

$$\zeta = \int_0^d \frac{\mu}{\mu'}\,d\varphi \qquad (15)$$

der Potentialausdruck, welcher auch in die Formel für das Strömungspotential eingeht. Nimmt die Doppelschichtzone einen nicht zu vernachlässigenden Teil des gesamten Querschnittes ein, so kann das Geschwindigkeitsprofil nicht mehr rechteckig angenommen werden, sondern man muss die geringeren Geschwindigkeiten in der Doppelschicht berücksichtigen. In diesem Fall ist die rechte Seite der Gleichung (20) mit einem Faktor $f<1$ zu versehen. Hat man beispielsweise $\mu'=\mu$, $\varphi=\frac{\zeta}{d}y$, so ist

$$f = 1 - \frac{d}{r}, \qquad (20\,a)$$

wenn die Glieder mit d^2 vernachlässigt werden. Auch bei $\varphi = \zeta\left(1-e^{-\frac{2y}{d}}\right)$ gilt dieser Wert für f.

Das elektrokinetisch wirksame Potential.

Das HELMHOLTZ-FREUNDLICHsche ζ-Potential sowie das LAMBsche Grenzflächenpotential sind Sonderfälle des allgemeinen Potentialausdruckes $\zeta=\int_0^d \frac{\mu}{\mu'}\,d\varphi$, der in den oben abgeleiteten Formeln auftritt. Bei HELMHOLTZ ist $\mu'=\mu$ und daher $\zeta=\varphi_d-\varphi_0$.

Das elektrokinetisch wirksame Potential ist also bei HELMHOLTZ unabhängig vom Verlauf des Potentials an der Phasengrenze. Es ist identisch mit dem Potentialunterschied an den Grenzen der Doppelschicht. Nach FREUNDLICH ist die äussere Grenze (0) der elektrokinetischen Doppelschicht eine an der Wand adsorbierte Flüssigkeitshaut. Zwischen dieser Flüssigkeitsschicht und dem Innern der festen Phase sind noch weitere geladene Schichten vorhanden. Durch diese Vorstellung wird die Tatsache erklärt, dass ζ nur ein Bruchteil des gesamten Potentialunterschiedes $\varepsilon = \varphi_2 - \varphi_1$ der beiden Phasen (1) und (2) ist. Bei vorgegebenem ε-Potential ist die Grösse des ζ-Potentials nun noch von der Ladungsverteilung an der Phasengrenze abhängig. Je mehr Ladungen in die Flüssigkeit fallen bzw. je geringer der von der Wand adsorbierte Ladungsanteil ist, um so grösser ist der Potentialunterschied $\zeta = \varphi_d - \varphi_0$. Durch Zusatz von Ionen, welche nur in einer Phase vorkommen und daher ε nicht beeinflussen, kann die Ladungsverteilung verändert werden. Die Theorie der Ladungsverteilung[1]) hat sich bewährt und wird allgemein anerkannt. Jedoch gibt es elektrokinetische Erscheinungen, die durch diese Theorie nicht erklärt werden können und daher eine Weiterbildung der Anschauungen über die elektrokinetische Doppelschicht notwendig machen.

Mit Rücksicht auf eine Umgestaltung der Doppelschichttheorie verlohnt es sich, auf alte Anschauungen von LAMB einzugehen. LAMB denkt sich die Ladungen der Phasen flächenförmig auf der Wand und auf der Flüssigkeitsoberfläche verteilt. Die Flüssigkeitsoberfläche gleitet auf der Wand. Ist u die Geschwindigkeit der inneren Belegungen im Abstande d von der Wand und ist l der Wandabstand, in dem bei gewöhnlicher Zähigkeit μ die Geschwindigkeit u herrschen würde, so gilt für die Schubspannung τ_μ in der LAMBschen Doppelschicht $\tau_\mu = \mu' \frac{u}{d} = \mu \frac{u}{l}$. Mit Hilfe dieser Beziehung kann man $\frac{\mu}{\mu'}$, aus dem Ausdruck $\int_1^2 \frac{\mu}{\mu'}\, d\varphi$ entfernen und man erhält

$$\zeta = \frac{l}{d}(\varphi_2 - \varphi_1) = \frac{l}{d}\,\varepsilon.$$

---

[1]) Mit der Berechnung der Ladungsverteilung befasst sich die Arbeit: O. STERN, Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht, Z. Elektrochem. **30**, 508. 1924.

Bei vorgegebenem ε-Potential ist die Grösse des ζ-Potentials nur noch von den Reibungsverhältnissen abhängig, die in der Zone zwischen den Kondensatorbelegungen herrschen. Ist $\frac{l}{d} < 1$, so gleitet die innere Schichtseite langsamer, als sie sich bewegen würde, wenn zwischen den geladenen Schichten normale Flüssigkeit vorhanden wäre. In diesem Falle ist in Übereinstimmung mit der Erfahrung $\zeta < \varepsilon$. Auf Grund der LAMBschen Vorstellungen über die Doppelschicht müsste man annehmen, dass Ionen, welche nur ζ und nicht ε beeinflussen, eine Veränderung der Oberflächenreibung herbeiführen.

Dass die LAMBsche Theorie der HELMHOLTZ-FREUNDLICHschen Theorie unterlegen ist, bedarf keiner näheren Erörterung. Allein die Tatsache, dass ε und ζ verschiedenes Vorzeichen haben können, ist durch die einfache LAMBsche Kondensatordoppelschicht nicht zu erklären. Die Ladungen an der Phasengrenze sind sicher räumlich verteilt. Es ist jedoch unzweckmässig, die LAMBschen Anschauungen ganz zu verwerfen. Experimentelle Tatsachen, die durch Annahmen über die Ladungsverteilung nicht erklärt werden können, sind möglicherweise darauf zurückzuführen, dass in der Doppelschicht besondere Reibungsverhältnisse herrschen und dass die Beweglichkeit der Ladungen durch chemische oder physikalische Einflüsse verändert wird. Dass eine besondere Grenzflächenzähigkeit auftreten kann, zeigen die Versuche von ETTISCH und ZWANZIG (siehe unten) mit ziemlicher Gewissheit.

Für die Vorgänge in der Doppelschicht ist (bei vorgegebenen äusseren Bedingungen) ausser der Potentialfunktion und dem Zähigkeitskoeffizienten nur noch die Dielektrizitätskonstante massgebend. Daher kann eine mangelnde Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen und der Theorie der Ladungsverteilung überdies von einer Veränderlichkeit der Dielektrizitätskonstanten herrühren.

Eine Verallgemeinerung der Doppelschichttheorie durch die Annahme einer inhomogenen Doppelschicht führt nicht zu neuen Ergebnissen, da die oben abgeleiteten Formeln auch für eine inhomogene rauhe Grenzflächenschicht gelten. Bei dieser sind die Grössen φ, μ', u (und damit auch τ_μ) auf einer Fläche im Abstande y von der Wand im allgemeinen nicht konstant. Die chemische Ungleichförmigkeit der Grenzfläche verursacht die Schwankung von φ und μ', während die u-Schwankung durch die Unebenheit der Oberfläche bedingt ist. Die auf diese Weise entstehenden Schwankungen des Konvektionsstromes haben lokale Strömungsströme zur Folge bzw. verursachen sie bei der Elektrosmose lokale Flüssigkeitsströmungen. Die lokalen Vorgänge sind aber ohne Einfluss auf die messbaren Effekte. Diese sind allein durch die Mittelwerte der obigen Grössen bestimmt.

Ergeben sich für alle Oberflächenelemente der inneren Rohrwandung dieselben Mittelwerte, so hat das Rohr überall die „gleiche" Doppelschicht. Die Oberflächenelemente müssen natürlich gross sein im Verhältnis zur Doppelschichtdicke und klein sein gegenüber dem Rohrradius.

Ettisch und Zwanzig fanden bei alkoholischer *NaCl*-Lösung, dass das Strömungspotential stärker als linear mit dem Druck ansteigt. Dieses bisher nicht beobachtete Verhalten des Strömungspotentials kann nicht auf Anlaufeinflüsse zurückgeführt werden. Durch die Wirkung des Anlaufes wächst das Potential schwächer als linear mit dem Druck. Bei ausgebildeter Strömung (ob sie sich im laminaren oder im turbulenten Zustande befindet, ist gleichgültig) ist eine nichtproportionale Funktion $E(p)$ nur denkbar, wenn mindestens eine der Grössen s, D', φ, μ', welche in der obigen Ableitung als Konstante oder als Ortsfunktionen behandelt werden, entweder von p oder von E abhängt. Von solchen Zusammenhängen ist eigentlich nur die Abhängigkeit $\mu'(p)$ bzw. $\mu'(\tau)$ physikalisch denkbar. Es gibt Flüssigkeiten, die ein solches Verhalten zeigen. Ettisch und Zwanzig erklären ihren Effekt durch einen Schichtenabriss geladener Teilchen, welcher der festen Pase um so näher liegt, je grösser die aufgewendete Strömungsenergie ist. Diese Autoren setzen also eine unstetige Funktion $\mu'(\tau)$ voraus. Will man die neuen Tatsachen mit der alten Theorie erklären, welche einen sprunghaften Verlauf $\mu'(y)$ in der Doppelschicht voraussetzt ($\mu' = \infty$ an der Wand; $\mu' = \mu$ in der Flüssigkeit), so ist die Annahme einer unstetigen Funktion $\mu'(\tau)$ auch notwendig. Wenn man aber berücksichtigt, dass die gemessenen Kurven stetig verlaufen, so ist ein unstetiger Abreissvorgang nicht ohne weiteres verständlich. Auch ist nicht einzusehen, dass die minimale Strömungsenergie wandnaher Flüssigkeitsteilchen adsorbierte Schichten loszureissen vermag. Die Strömungsenergie ist gegenüber der Energie der Temperaturbewegung verschwindend gering. Wenn man die physikalische Möglichkeit anderer Druckabhängigkeiten ($D'(p)$, $\varphi(p)$, $s(p)$) verneint, kommt man also zu dem Ergebnis, dass die Grenzflächenschicht von alkoholischer *NaCl*-Lösung eine von der Schubspannung abhängige Zähigkeit aufweist. Der Zusammenhang $\mu'(\tau)$ ist vorläufig noch ungeklärt. Für zukünftige Untersuchungen ist zu beachten, dass bei der Elektrosmose Proportionalität zwischen τ_μ und $\frac{d\varphi}{dy}$ besteht, während bei einer durch Druckgefälle erzeugten Strömung τ_μ in der Grenzflächenschicht konstant ist. Die durch Elektrosmose erzeugten Schubspan-

nungen sind bedeutend grösser als die durch Druckgefälle verursachten Schubkräfte.

Besteht nur in der Oberflächenschicht ein Zusammenhang zwischen der Zähigkeit und der Schubspannung, so ist $\mu'(\tau)$ sicher auch $\mu'(y)$. Ist μ' wie gewöhnlich keine Funktion von τ, so lässt sich aus rein physikalischen Messungen nicht erkennen, ob $\mu' = \mu'(y)$ ist. Nur aus Versuchen über den Einfluss verschiedener Moleküle oder Ionen auf die Doppelschicht könnte eine solche Abhängigkeit gefolgert werden. Ist der Zähigkeitskoeffizient eine Funktion des Wandabstandes, so sind die einzelnen geladenen Schichten ihrer Verschiebbarkeit entsprechend verschieden stark elektrokinetisch wirksam. In diesem Fall ist nicht der elektrokinetische Potentialsprung, also die Potentialdifferenz $\varphi_d - \varphi_0$ an den Grenzen der beweglichen Zone für die elektrokinetischen Erscheinungen massgebend, sondern das elektrokinetisch wirksame Potential $\zeta = \int_0^d \frac{\mu}{\mu'}\, d\varphi$, ein Bruchteil von $\varphi_d - \varphi_0$, bestimmt die Grösse der elektrokinetischen Effekte.

Zusammenfassung.

1. Die Wanderungsgeschwindigkeit der elektrischen Ladungsträger (Ionen) an der Phasengrenze im Felde des Strömungspotentials ist gegenüber der Strömungsgeschwindigkeit der Ladungen so gering, dass sie die Grösse des Strömungspotentials nicht merklich beeinflusst.

2. In engen Rohren wird die durch ein Druckgefälle verursachte Bewegung der elektrischen Doppelschichtladungen durch die Feldkräfte des Strömungspotentials verringert (elektrosmotische Rückwirkung). Das wirkliche Strömungspotential verhält sich zu dem Potential ohne Berücksichtigung der Feldkräfte wie der elektrolytische Querschnittsstrom zum Gesamtstrom, der teils durch den Querschnitt, teils als elektrosmotischer Konvektionsstrom der Doppelschichtladungen auf der Oberfläche fliesst. Da der elektrosmotische Konvektionsstrom von der Doppelschichtdicke abhängt, kann man aus Messungen der elektrosmotischen Rückwirkung die Doppelschichtdicke ermitteln. Diese wurde für destilliertes Wasser zu $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ cm bestimmt.

3. Es wird der Lambsche Standpunkt vertreten, dass an der Phasengrenze besondere Reibungsverhältnisse herrschen. In diesem

Fall ist das elektrokinetisch wirksame Potential ausser von der Ladungsverteilung noch von der Grenzflächenzähigkeit abhängig. Ein nichtproportionaler Anstieg des Strömungspotentials mit dem Druckunterschied — wie er kürzlich von ETTISCH und ZWANZIG bei alkoholischer *NaCl*-Lösung festgestellt wurde — wird durch die Annahme erklärt, dass die Grenzflächenzähigkeit von der Schubspannung abhängt.

Vorstehende Arbeit wurde von Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft im Kaiser Wilhelm-Institut für Strömungsforschung ausgeführt.

Göttingen, März 1931.

Physikalische Eigenschaften und Konstitution der Mineralschmieröle. II.

Zur Kritik von W. Bielenberg.

Von

S. Kyropoulos.

(Eingegangen am 10. 2. 1931.)

In einer Übersicht über Ziel, Gang und Ergebnisse der früheren Untersuchung wird gezeigt, dass diese von der Kritik nicht berührt werden. Darüber hinaus wird die Stichhaltigkeit der Argumente der Kritik geprüft.

Unter dem Titel „Refraktometrische Bemerkungen" zu der Arbeit: „Physikalische Eigenschaften und Konstitution der Mineralschmieröle" von S. Kyropoulos[1]), veröffentlichte W. Bielenberg[2]) eine Kritik meiner Untersuchungen, die den Anspruch erhebt, „dem seinerzeit von Kyropoulos geführten optischen Beweis der Isoparaffinnatur einiger Mineralschmieröle erhebliche Teile seiner Begründung zu entziehen".

Zum Verständnis seien Zweck und Ergebnis der kritisierten Untersuchung dargestellt.

Wissenschaftliche und technische Bearbeitung der Probleme des Schmierungsvorganges haben sich in neuerer Zeit in erhöhtem Masse molekularphysikalischer Erkenntnisse und Vorstellungen bedient. Dieser Verfeinerung des methodischen Rüstzeuges im weitesten Sinne stand bisher im allgemeinen keine Verfeinerung der Definition der bei den Untersuchungen benutzten technischen Öle zur Seite. Das Ergebnis hiervon ist, dass die Resultate zahlreicher Untersuchungen besonders von Ingenieurseite, sowie wertvolle praktische Beobachtungen unvollkommen oder gar nicht reproduzierbar bleiben und sich einer grundsätzlichen Auswertung entziehen. Dieses Bedürfnis nach einer genaueren Definition der Schmieröle mit einfachen Mitteln, deren Handhabung sich für das Laboratorium des Physikers und Ingenieurs eignet, machte sich erhöht geltend bei der Durchführung eigener Experimentaluntersuchungen über den Schmierungsvorgang.

---

[1]) S. Kyropoulos, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 22. 1929. [2]) W. Bielenberg, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 42. 1930.

Verschiedene Erwägungen, insbesondere Betrachtungen über den Zusammenhang von Viscosität und Molekulargewicht (MG.) bei gewissen „Paraffinbasisölen" und der Schmelze des kristallinischen Paraffins führten auf die Benutzung des MG.-Brechungsindex-(MG.-*n*)-Diagramms zur näheren und klassenweisen Kennzeichnung der Mineralschmieröle.

Grundlage des Diagramms ist der gleichmässige Anstieg gewisser physikalischer Eigenschaften (hier *n*) mit dem MG. innerhalb einer homologen Reihe. Drei Körperklassen sollen für den vorliegenden Zweck unterschieden werden können: Aromaten, „Naphthenbasis"- und „Paraffinbasisöle". Für Schmierungsuntersuchungen ist zunächst vor allem die Unterscheidung zwischen den beiden letzteren Schmierölklassen von Bedeutung. Zur „Eichung" des Diagramms (Fig. 2 meiner Abhandlung) dienten zunächst technische Öle, deren Natur aus chemischen Untersuchungen bekannt war, d. h. notorische Naphthen- bzw. Paraffinbasisöle.

Betrachtet man die Kurven des gegebenen Diagramms, so zeigt sich, dass sie sich nach dem Anfang des Koordinatensystems hin zusammendrängen. Hieraus ergibt sich eine sinnfällige Genauigkeitsgrenze der Methode nach dieser Richtung hin, die sich nur durch genauere Erforschung der Stoffe dieses Gebietes und Verfeinerung der Messmethoden hinausschieben lässt. Die MG. der Schmieröle liegen nun im Bereich von rund 300 bis 800. Daher wurde in keinem der bisher von mir untersuchten Fälle die Genauigkeitsgrenze nach dieser Richtung hin erreicht. Die Punkte gruppierten sich fast stets hinreichend weit voneinander, um eine eindeutige Zuordnung zu einer Klasse zu ermöglichen. Die wenigen Öle, bei denen dies nicht der Fall war, konnten stets anderweitig als Mischöle erwiesen werden. Das Verfahren erhebt nicht den Anspruch auf die Genauigkeit einer analytischen chemischen Methode. Eine grundsätzliche Grenze seiner Leistungsfähigkeit bei Mischölen besteht und ist loc. cit. erörtert.

Es lag nahe zu versuchen, mit Hinblick auf die anderweitig bekannte, normale Paraffinserie, die zunächst gefundenen Aromaten-, Naphthenbasis- und Paraffinbasisgebiete gemäss der Grundlage des Diagramms in Einzelkurven aufzulösen und diese Kurven mit chemisch reinen Stoffen zu „eichen". Die in Betracht kommenden Daten wurden tabelliert und zum Teil ins Diagramm eingetragen. Die Zahl der bekannten, zusammengehörigen reinen Stoffe ist bei den Naphthenen und namentlich den Aromaten zu gering und steht zu dicht beisammen,

um eine weitergehende Auflösung zuzulassen. Auch bei den verschiedenen technischen Naphthenölen, bei denen sich solche verschiedenster Viscosität zu einem Punkthaufen zwischen rund 300 und 500 MG. zusammendrängen, lässt sich keine homologe Reihe isolieren. Diesem Sachverhalt wurde Rechnung getragen durch ausdrückliche konsequente Bezeichnung als „Aromaten-“ bzw. „Naphthengebiete“ und Strichelung der ihre ungefähre Lage angebenden Kurven zur Andeutung ihrer Unbestimmtheit. Dies tritt in der Figur besonders deutlich im Aromatengebiet hervor.

Anders liegt der Fall bei den Paraffinbasisölen. Bei weit höherem MG. beginnend als alle bisher gefundenen Naphthenöle — 825 gegen 490 — erstreckt sich die Serie einer besonderen Gattung dieser Öle bis herab zu 300. Auf der zwanglosen Fortsetzung dieser Kurve liegen nach kleineren MG. hin, bis herab zu etwa 200 MG. gesättigte Kohlenwasserstoffe, die, von Mabery dargestellt, nach damaliger Anschauungsweise, lediglich ihres grösseren spez. Gewichtes wegen als nichtparaffinische Kohlenwasserstoffe angesprochen wurden[1]). Mangels derzeitiger Kenntnis der *n*-Paraffinkurve nahm ich zunächst an, dass es sich bei diesen Ölen um die Paraffinkurve handle. In diesem Falle war z. B. zu erwarten, dass das normale Oktan, für welches Daten leicht zugänglich vorlagen, auf dieser Kurve liegen würde. Da statt dessen die Kurve viel zwangloser nahezu durch den Punkt des Isooktans gelegt werden kann, so ergab sich der Schluss, dass hier ziemlich gewiss nicht die Kurve der normalen Paraffine vorlag. Dieser Umstand, sowie der nunmehrige Vergleich der Ölkurve mit der gesicherten *n*-Paraffinkurve war der Anlass anzunehmen, dass die Kurve dieser „Paraffinbasisöle“ die Kurve der natürlichen Gemische der Isoparaffine sei. Das MG.-*n*-Diagramm bildete eine Anregung zu dieser Hypothese, aber keine Beweisgrundlage. Es bot sich vielmehr die Aufgabe, auf Grund des gesamten physiko-chemischen Tatsachenmaterials, welches über diese Kohlenwasserstoffe vorliegt, die Hypothese zu prüfen. Diese Prüfung fiel zu ihren Gunsten aus. In einer inzwischen[2]) vorgenommenen Untersuchung wurde gezeigt, dass auch die verschiedene Natur von Verkohlungsprodukten der „Naphthen“- und „Paraffinbasisöle“ damit im Einklang steht.

Diese naturgemäss sich ergebende Art der Beweisführung erschwerte in der Originalmitteilung etwas die Übersicht über den

[1]) Ch. Mabery, Am. chem. J. **28**, 165, 188. 1902. [2]) Verh. Dtsch. physikal. Ges. (3) **11**, 8. 1930.

Zusammenhang zwischen Gedanken, Gang und Ergebnis der Untersuchung. Auf diesen Umstand dürfte zum Teil die Kritik zurückzuführen sein, auf die nunmehr eingegangen sei.

Die vorgebrachten Einwände betreffen im wesentlichen drei Punkte:

1. a) Mangelhafte Definiertheit insbesondere der Aromaten- und Naphthenkurven. b) Annäherung dieser ans Gebiet der Isoparaffine und hierdurch bedingte mangelhafte Abgrenzung dieser gegen Aromaten und Naphthene.

Zu 1a ist zu bemerken, dass diese Schwierigkeiten in beiden Körperklassen bereits aus der von mir gegebenen Figur, vollends bei Hinzuziehung der Tabelle, ersichtlich sind. Aus diesem Grunde wurde auch von vornherein auf Schlüsse bezüglich der Konstitution der Naphthen- oder Aromatenöle verzichtet und im Text durchweg die Bezeichnung „Gebiete“ für diese Körperklassen gebraucht.

Die Methode wurde vor allem zur Unterscheidung von Schmierölen gewählt. Diese liegen im allgemeinen weit ab von dem in Rede stehenden Gebiet, zwischen den MG. 300 und 800. Diesem Umstand wird auch der Einwand 1b nicht gerecht und es ist eine rein praktische Frage, was das Verfahren hier leistet. Aromaten kommen als Schmieröle praktisch nicht in Frage; ein echtes Aromatenöl vom MG. 260 z. B. hatte bereits ein $n_D^{20} = 1{\cdot}5720$. Diesem steht unter den (aromatenhaltigen) Naphthenen bisher am nächsten ein Öl vom MG. 360 und $n_D^{20} = 1{\cdot}5350$, während reine Naphthene von gleichem MG. ein $n_D^{20} \sim 1{\cdot}515$ haben, was eine hinreichende Differenzierung bedeutet. — Die Grenzen des Verfahrens für die Unterscheidung von Naphthenen und Isoparaffinen wurden bereits oben dargelegt.

2. Einwand: Mangelhafte Abgrenzung der Paraffine und Isoparaffine. Insbesondere wird der Einwand erhoben, die angegebene Isoparaffinkurve gründe sich auf einen einzigen Kohlenwasserstoff bekannter Konstitution, das 2,2,3-Trimethylpentan (Isooktan). Die Richtigkeit des hohen Brechungsindex dieses Stoffes wird angezweifelt auf Grund folgender Regel. Nach dieser „erniedrigt der Eintritt einer Seitenkette an der dem endständigen C-Atom benachbarten Stelle den Betrag des molekularen Brechungsindex (MG.$\times n_D^{20}$), gegenüber dem aus den Äquivalenten berechneten (für den normalen Kohlenwasserstoff gültigen) Wert, während der Eintritt einer Seitenkette an einem entfernteren C-Atom diesen Wert erhöht. Eine Kombination beider

Erscheinungen lässt einen Mittelwert erwarten, der vom Zahlenwert der normalen Kette nur unwesentlich abweicht“.

Hierzu ist zu bemerken: Aus welchen Gründen die Isoparaffinkurve in Wirklichkeit als solche angesprochen wird, ist oben dargelegt. — Im Zusammenhang mit Versuchen zur Trennung der Paraffinisomeren wurde später den äusserst komplizierten Zusammenhängen zwischen Brechungsindex und Konstitution bei diesen Stoffen nachgegangen. Ein Eingehen hierauf würde zu weit führen. Inzwischen erschien eine diesbezügliche Untersuchung von G. Edgar und G. Calingaert[1]). Die beistehende Tabelle, dieser Arbeit entnommen zeigt, dass die Prognose obiger Regel bei vicinaler Substitution nicht zutrifft[2]); der Brechungsindex steigt hierbei beträchtlich. Der Brechungsindex des fraglichen Isooktans wird von den Autoren noch etwas höher angegeben, als von mir angenommen.

Hexane.		Heptane.	
n-Hexan	n_D^{15} = 1·3760	n-Heptan	n_D^{20} = 1·38777
2-Methylpentan	1·37445	2-Methylhexan	1.38509
2, 3-Dimethylbutan	1.38092	3- „	1·38873
		2, 3-Dimethylpentan	1·39201

Oktane.	
n-Oktan	n_D^{20} = 1·3980
2-Methylheptan	1·3935
2, 3-Dimethylhexan	1·4093
2, 2, 3-Trimethylpentan	1.4184

3. Der dritte Einwand richtet sich gegen die Zulässigkeit eines Schlusses auf die Konstitution der „Paraffinbasisöle“ aus dem MG.-Molekularrefraktions-Diagramm.

Hierzu ist zu bemerken: Wohl an sämtliche ausgedehnten Untersuchungen über die Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffölen wurden auch refraktometrische Betrachtungen geknüpft (z. B. Mabery). Solche Betrachtungen sind auch in die Handbuchliteratur übergegangen. Die graphische Darstellung der Daten im vorliegenden Falle hat mich zunächst zum gleichen Schluss geführt, wie meinen Kritiker, nämlich dazu, dass zur Zeit eine Trennung der Kohlenwasserstoffklassen auf diesem Wege unmöglich ist. Die Gründe, diesen radikalen

---

[1]) G. Edgar und G. Calingaert, J. Am. chem. Soc. 51, 1540. 1929. [2]) Vgl. auch L. Clarke, J. Am. chem. Soc. **33**, 520, 521. 1911.

Einwand aufzugeben, sah ich in folgendem Befund: Unter den sämtlichen untersuchten Naphthenölen von geringster bis grösster Viscosität befand sich keines von höherem MG. als 500. Die MG. liegen vielmehr weit überwiegend in dem engen Bereich von 350 bis 425. D. h. im MG.-n, wie im MG.-Molekularrefraktions-Diagramm bricht die natürlich vorkommende (im Diagramm nicht mit eingetragene) „Naphthenserie" bereits bei dem relativ kleinen MG. von rund 500 ab[1]). Dieses zusätzliche Argument, welches der Anlass war, der Lage der „Paraffinbasisöle" im Diagramm direkte Beweiskraft für ihre Isoparaffinnatur beizumessen, wurde an dieser Stelle nicht ausdrücklich als solches hervorgehoben. Das Argument ist an sich nicht refraktometrischer Natur. Seine Bewertung gründet sich einerseits unmittelbar auf eine empirische Tatsache, mittelbar auf die Gesamtheit der physiko-chemischen Befunde, die für die Isoparaffinnatur der in Rede stehenden nichtnaphthenischen Öle angeführt wurden. Hieraus folgt, dass in einen Beweis, der sich dieses Argumentes bedient, implizite anderweitige Beweisgründe hineingetragen werden, in ihm mithin kein unabhängiger direkter Beweis vorliegt. Die Anregung zu dieser strengeren Überlegung ist ein Verdienst der sachlichen Kritik zu diesem Punkte.

Zum Gegenstand der Beweisführung ist zu bemerken, dass die auffallende Tatsache, dass unter zahlreichen Naphthenschmierölen keine vom MG. >500 gefunden wurden, eher zu Betrachtungen anregt über die Begrenztheit der Stabilität allzu grosser Kernkomplexe, insbesondere von Ölcharakter, als zur Annahme ihres Wiederauftretens in MG.-Gebieten, wie sie hier vorliegen, mit weit niedrigerem n und mit Eigenschaften, die charakteristisch sind für das Aufbauprinzip der Paraffinreihe. Die bekannten n-Paraffine C_nH_{2n+2} erstrecken sich in langer Reihe bis zum MG. von etwa 600. Paraffinbasisöle, gleicher Zusammensetzung, überdecken dieses Gebiet von etwa 300 bis 800. Sie zeigen im übrigen denselben regelmässigen Gang ihrer physikalischen Eigenschaften mit dem MG. wie die n-Paraffine und bilden so mit zahlreichen Vertretern deren natürliche Fortsetzung in einem Gebiet, in dem überhaupt längst keine Naphthene mehr gefunden wurden.

---

[1]) Vgl. die Bemerkungen über die Texacoöle S. 28 der ersten Abhandlung und Tabelle 1 S. 30 unten und 31 oben (dort steht infolge eines Druckfehlers I statt N).

Göttingen.

Bemerkungen zu den Arbeiten „Physikalische Eigenschaften und Konstitution der Mineralschmieröle". I. und II. von S. Kyropoulos[1]).

Von

W. Bielenberg.

(Eingegangen am 25. 2. 31.)

In der vorstehenden Mitteilung geht KYROPOULOS auf meine vor längerer Zeit erschienene Kritik[2]) an seiner ursprünglichen Mitteilung ein. Er meint, die „naturgemäss sich ergebende Art der Beweisführung in der Originalabhandlung erschwerte etwas die Übersicht über den Zusammenhang zwischen Gedanken, Gang und Ergebnis der Untersuchung. Auf diesen Umstand dürfte zum Teil die Kritik zurückzuführen sein". Demgegenüber bin ich der Auffassung, dass KYROPOULOS die Beweiskraft der von ihm angewandten optischen Methoden seinerzeit sehr viel stärker betont hat als jetzt. Gegen diese Betonung richtete sich ein Teil meiner Entgegnung, weil KYROPOULOS — und das ist der Kernpunkt meiner Kritik — überdies einige Voraussetzungen und Behauptungen gegeben hat, die sich als irrig erweisen lassen. Der Unterschied zwischen seiner früheren und jetzigen Darstellung sei durch die nachfolgende Gegenüberstellung gekennzeichnet.

KYROPOULOS schreibt wörtlich (S. 24/25): „Im folgenden werden die Gesichtspunkte entwickelt, die zu einem Verfahren führten, ohne chemischen Eingriff, einfach durch Bestimmung von Brechungsindex und Molekulargewicht (MG.), Schmieröle nach ihrer Stellung im MG.-Brechungsindex-Diagramm zu klassifizieren. Auf diese Weise konnte die Konstitution der Paraffinbasisöle aufgeklärt und nachgewiesen werden, dass sie Gemische der Isoparaffine sind." Jetzt schreibt KYROPOULOS (S. 360 der Entgegnung): „Das MG.-n_D-Diagramm bildete eine Anregung zu dieser Hypothese aber keine Beweisgrundlage" (für die Isoparaffinnatur der Paraffinbasisöle).

Dieser Gegenüberstellung werden interessierte Leser mühelos weitere hinzufügen können. Sie dürfte genügen, um zu zeigen, dass es nicht das Ergebnis eines subjektiven Eindruckes war, wenn ich mich

[1]) S. KYROPOULOS, Z. physikal. Ch. **144**, 22. 1929. [2]) Z. physikal. Ch. (A) **149**, 42. 1930.

gegen die Betonung der von KYROPOULOS gewählten optischen Beweismittel gewendet habe, zumal diese eben zum Teil auf irrigen Voraussetzungen beruhen. Hinsichtlich des MG.-n_D-Diagramms sind einige dieser Irrtümer am einfachsten durch die beiderseitige Stellungsnahme zu kennzeichnen:

KYROPOULOS sagt (S. 37 der Originalmitteilung): „Die Kurve, die den Verlauf des Brechungsindex als Funktion des MG. für die Valvolineöle und die MABERYschen Kohlenwasserstoffe repräsentiert, stimmt überein mit dem Verlauf dieser Grösse in einer gleichartig und äusserst paraffinähnlich konstituierten, homologen Reihe, nicht aber in einer Gruppe von Körpern, deren Konstitution untereinander so grundverschieden ist, wie aus irgendeiner konkreten Vorstellung obiger Formeln[1]) folgt. Bei einer derartigen konstitutiven Verschiedenartigkeit ist eine einfache Kurve oder homologe Serie, wie sie offenbar in den beiden untersten Kurven vorliegt, weder zu erwarten noch in der Tat vorhanden, wie die Gebiete der Naphthene und Aromaten zeigen. Stellungsisomerie sowie molekularer Aufbau durch Seitenketten oder Ringschlüsse ergeben Kurvenscharen, wie man schon beim Eintragen der ersten und einfachsten Benzol- und Cyclopentan- bzw. -hexanderivate ins n-MG.-Diagramm sieht.“ Demgegenüber habe ich gesagt (S. 47): „Herr KYROPOULOS meint nun, dass die Naphthene und Aromaten infolge von Stellungsisomerie usw. keine so einfachen Kurven wie die Paraffine ergeben können, sondern Kurvenscharen zeitigen müssen. Er übersieht hierbei vollständig, dass ja nach seiner eigenen Anschauung über die Zunahme des Brechungsindex mit wachsender Verzweigung der Kette für die Paraffine ganz genau das Gleiche gelten muss . . . Dass dies bei den Paraffinen nicht so ausgeprägt ist, liegt einfach daran, dass bei ihnen die Zahl der optisch bekannten Isomeren gering ist. Im übrigen möchte ich hier nur ganz kurz darauf hinweisen, dass auch z. B. die Benzolhomologen genau wie die n-Paraffine eine glatte Kurve liefern, wenn man eine im engeren Sinne homologe Reihe betrachtet.“ Im Anschluss daran ist auf die von mir seinerzeit gegebene Kurve verwiesen.

Damit ist aber erwiesen, dass im Gegensatz zu der KYROPOULOSschen Ansicht nicht nur Naphthene und Aromaten, sondern auch Paraffine Punktscharen liefern, wenn man homologe Reihen im weiteren Sinne betrachtet (also

[1]) Der Naphthene und Aromaten, der Verfasser.

unter Einbeziehung der Isomeren), das hingegen auch andere Körperklassen glatte Kurven liefern, wenn lediglich homologe Reihen im engeren Sinne herangezogen werden. Und das ist der eine Kernpunkt bei meiner Bewertung des Diagramms, an dem KYROPOULOS in seiner Entgegnung allerdings vorbeigeht.

Das Diagramm muss dadurch ein total verändertes Aussehen erhalten. Es ist in diesem Zusammenhange belanglos, dass die von mir seinerzeit zitierte EISENLOHRsche Regel anscheinend keine strenge Gültigkeit besitzt. Diese durch die Arbeit von EDGAR und CALINGAERT[1]) gegebene Berichtigung der Regel war ja überdies KYROPOULOS zur Zeit seiner Veröffentlichung meines Wissens noch nicht bekannt. Es kommt hinzu, dass letzten Endes die Ergebnisse dieser Arbeit erneut dartun, dass infolge von Isomerieverhältnissen die Paraffine im Diagramm ebenso Punktscharen liefern müssen wie die Naphthene und Aromaten. Das Zustandekommen einer glatten Kurve habe ich für die Aromaten an der Reihe: Benzol, Toluol, Äthylbenzol usw. bis Cetylbenzol bereits in meiner Entgegnung dargetan. Für die Cyclohexanreihe ergibt die Eintragung der nachstehenden Werte in das Diagramm ein ähnliches Bild; obwohl es sich hier nicht um im strengen Sinne homologe Reihen handelt — für solche habe ich leider ausreichende Unterlagen in der Literatur nicht finden können — kann man

Übersicht.

Substanz	n_D^{20}	Literatur
Methyl-cyclohexan	1·4230	BEILSTEIN, Bd. V, Erg.-Bd. S. 12.
Äthyl-cyclohexan	1·4324	„ „ „ „ „ „ 14.
Tert. Amyl-cyclohexan	1·4518	„ „ „
1,3-Dimethyl-cyclohexan	1·4234	„ „ „ S. 37.
1-Methyl-3-äthyl-cyclohexan	1·4338	„ „ „ „ 42.
1-Methyl-3-propyl-cyclohexan	1·4357	„ „ „ Erg.-Bd. S. 20.
1,4-Dimethyl-cyclohexan	1·4240	„ „ „ „ „ „ 16.
1-Methyl-4-äthyl-cyclohexan	1·4325	„ „ „ S. 42.
1-Methyl-4-isopropyl-cyclohexan	1·4380	„ „ „ „ 48.
l-1-Methyl-4-[α, ε-dimethyl-*n*-hexyl]-cyclohexan	1·4560	„ „ „ Erg.-Bd. S. 27.
1,1,2,2-Tetramethyl-3,4-diisopropyl-cyclobutan	1·4438	„ „ „ „ „ „ 27.

[1]) EDGAR und CALINGAERT, J. Am. chem. Soc. 51, 1540. 1929.

schon erkennen, dass auch bei den Naphthenen glatte Kurven erhalten werden können, deren Verlauf zudem teilweise recht dicht an die „Isoparaffin"kurve heranführt. Von besonderem Interesse dürfte es ausserdem sein, dass der Punkt des 1,1,2,2-Tetramethyl-3,4-diisopropyl-cyclobutans sogar noch etwas unterhalb der Isoparaffinkurve liegt.

Bei den engen Zusammenhängen zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften würde es selbstverständlich sein, dass bei Überwiegen der Seitenkette auch der paraffinische Charakter solcher Körper sowohl in physikalischer als auch in chemischer Hinsicht in den Vordergrund tritt. Und es ist eine Frage für sich, ob man solche Körper als Derivate cyclischer oder aliphatischer Kohlenwasserstoffe betrachten will.

Weiterhin muss ich darauf hinweisen, dass Mabery für seine hier in Frage kommenden Kohlenwasserstoffe cyclische Struktur angenommen hat, weil sie sich als gesättigt erwiesen trotz der Bruttoformel C_nH_{2n}, und weil ihre Dichten etwas höher lagen als die der Paraffine. Kyropoulos hat das in seiner früheren Mitteilung (S. 36) auch selbst ganz richtig so dargestellt, während er jetzt (S. 360) irrigerweise angibt, dass Mabery diese Kohlenwasserstoffe lediglich wegen ihres höheren spez. Gewichtes als nichtparaffinisch angesprochen hätte. Und wenn dann Kyropoulos (S. 36 seiner ersten Mitteilung) weiter schreibt: „Aus Fig. 2 ist ersichtlich, in welchem Gebiete sich die cyclischen Verbindungen in Wirklichkeit befinden", so dürfte das eben nach meinen Darlegungen nicht aufrecht zu erhalten sein.

Nun noch einige Worte zur „Isoparaffin"kurve von Kyropoulos. Er ist (S. 37) seinerzeit von der Behauptung ausgegangen, dass Brechungsindex und Dichte bei den Paraffinen mit wachsender Verzweigung stark zunähmen. Ich habe an verschiedenen Beispielen gezeigt, dass dies so allgemein nicht behauptet werden kann; und auch Kyropoulos hat einmal in dem von der Schriftleitung dieser Zeitschrift angeregten persönlichen Austausch zugegeben, dass er sich „bezüglich der Allgemeingültigkeit dieser Behauptung geirrt habe". Auch die Arbeit von Edgar und Calingaert gibt keinen Anhalt für die Richtigkeit dieser Behauptung; diese Arbeit lässt erkennen, dass bei vicinaler Substitution zum Teil auffallend hohe Brechungsindices auftreten; eine einwandfreie Prognose für das optische Verhalten der höheren Glieder ist aber weder darnach noch auf Grund des sonst bisher bekannten Tatsachen-

materials möglich. Und das ist der zweite Kernpunkt meiner Entgegnung gewesen.

Fassen wir noch einmal zusammen. KYROPOULOS meint, dass im Prinzip das Zustandekommen einer Kurve, wie sie die Öle von MABERY, Valvoline- und Veedolöle bilden, nur bei Paraffin-Kohlenwasserstoffen möglich ist; Naphthene und Aromaten müssten Punktscharen liefern. Tatsache ist, dass höchstens im engeren Sinne homologe Reihen Kurven liefern, alle im weiteren Sinne homologe Reihen liefern Punktscharen. Demzufolge ist die von KYROPOULOS aus seiner Behauptung gezogene Schlussfolgerung auf die Paraffinnatur der genannten Öle unberechtigt. Die Isoparaffinnatur wird von ihm dadurch als erwiesen angesehen, dass die Kurve der hier in Frage kommenden Öle nicht in die Kurve der Normalparaffine mündet, sondern relativ gut in den Punkt des 2,2,3-Trimethylpentans. Abgesehen von der oben schon dargelegten Irrigkeit seiner Auffassung über das Wachsen des Brechungsindex mit zunehmender Verzweigung, ist auch dieser Schluss nicht eindeutig, da nach der eigenen Angabe von KYROPOULOS die Genauigkeit in dieser Gegend schon sinnfällig begrenzt ist. Die Kurve könnte demzufolge auch in den Punkt eines Cycloparaffines münden. Was durch das Diagramm wirklich sicher bewiesen werden kann, ist die Tatsache, dass die Valvoline- und Veedolöle bzw. gewisse Kohlenwasserstoffe von MABERY im wesentlichen nicht aus *n*-Paraffinen bestehen können; und das ist schon anderweitig bekannt.

Eine andere Frage ist es natürlich, ob es überhaupt Schmieröle auf aromatischer bzw. naphthenischer Grundlage gibt, die MG. $>$ 300 bzw. 500 besitzen. Diese Frage wird von KYROPOULOS hinsichtlich sämtlicher untersuchter Schmieröle verneint. Es wäre vielleicht wünschenswert gewesen, näheres über die Grundlage dieser Entscheidung zu hören, schon um den jetzt von KYROPOULOS geschilderten Gedankengang seinerzeit eindeutiger hervortreten zu lassen. Es sei für unsere Betrachtungen jedoch ohne weiteres die Richtigkeit seiner Behauptung angenommen. Sie hätte dann Herrn KYROPOULOS nach seiner Angabe in Verbindung mit der Tatsache, dass die so in Naphthene, Aromaten und Paraffinbasisöle klassifizierten Schmieröle sich im MG.-n_D-Diagramm durch ihre Lage unterscheiden, zu dem Schluss gebracht, dass mit Hilfe dieses Diagrammes dem Ingenieur die Klassifizierung der Schmieröle auf einfache Weise möglich wird. Ich überlasse es den interessierten Lesern, selbst zu entscheiden, ob KYROPOULOS in der ursprünglichen Mitteilung diesen Zusammenhang betont hat,

oder ob er in ihr nicht vielmehr dem Diagramm eine besondere Beweiskraft zuerkannte. Meine Einwendungen gegen die oben erwähnten Irrtümer in der KYROPOULOSschen Arbeit bleiben hiervon jedenfalls unberührt.

Das Analoge gilt für das Molekularrefraktions-MG.-Diagramm. Die von KYROPOULOS eindeutig — auch in seiner vorstehenden Mitteilung — gezogene Schlussfolgerung ist: Die Valvoline- und Veedolöle liegen auf der gleichen Geraden wie die Paraffine; ergo gehören sie zur gleichen homologen Reihe. Demgegenüber habe ich nachgewiesen, dass unter den obwaltenden Bedingungen dieser Schluss unzulässig ist, weil praktisch auch Olefine, Cyclohexan- und Benzolhomologe auf der gleichen Geraden liegen würden. Hieran ändert auch der KYROPOULOSsche Einwand nichts, dass die Gerade für Naphthenöle bereits bei einem MG. $\sim$ 500 abbrechen würde, da es nach seiner Angabe eben solche Öle mit einem MG. $>$ 500 nicht gibt. Das letztere Argument ist ja völlig unabhängig vom Diagramm und kann, nach meinen Darlegungen, auch durch dieses gar nicht an Beweiskraft gewinnen. Der Kernpunkt ist auch hier wieder, dass KYROPOULOS in seiner ersten Mitteilung die Beweiskraft des Diagramms ganz eindeutig in den Vordergrund gestellt hat. Jetzt lässt er dieses Argument etwas in den Hintergrund treten; noch besser wäre es gewesen, er hätte es ganz fallen lassen; seine Arbeit wäre dadurch um kein Beweismittel ärmer geworden.

Freiberg, Chemische Abteilung des Braunkohlenforschungsinstituts.

Redaktionelle Bemerkung zur Diskussion Bielenberg-Kyropoulos.

Wir schliessen hiermit die Diskussion, da wir uns von ihrer Fortführung keinen Nutzen versprechen.

Über die Potentialbildung an Graphitelektroden[1]).

Von

Béla v. Lengyel.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 11. 3. 31.)

Das Potential des Graphits wurde in einer Reihe wässeriger Säure- und Salzlösungen gemessen. Es ergab sich ein auf ± 0·01 Volt definiertes Potential, welches allgemein durch das p_H, in neutralen Salzlösungen aber auch von der Salzkonzentration bestimmt wird. Das Potential ist unabhängig von der Gasbeladung (bzw. Vakuum). Zur Deutung der Erscheinungen ist eine Kationenadsorption an der Oberfläche anzunehmen.

Ziel der Arbeit.

Das Potential einer Elektrode ist bekanntlich durch die Nernstsche Formel gegeben:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln a + \text{const.},$$

wo a die Aktivität der elektromotorisch wirkenden Ionen in der Lösung bedeutet; für verdünnte Lösungen kann $a = c$ (c ist die Ionenkonzentration) gesetzt werden[2]). Aus dieser Formel geht hervor, dass sie nur eine beschränkte Gültigkeit besitzt. Im Falle $a = c = 0$ sollte nämlich das Potential den Wert $-\infty$ annehmen; dies widerspricht aber offenbar der Erfahrung.

Es erhebt sich somit die Frage, ob und in welchem Masse das Potential einer Elektrode definiert ist, welche in eine Lösung taucht, die die Ionen der Elektrode nicht enthält. Ein solches Potential muss vom Nernstschen Standpunkt aus als undefiniert und sich zufällig einstellend bezeichnet werden. Zeigt der Versuch dagegen ein Potential, das bezüglich Beständigkeit und Reproduzierbarkeit inner-

---

[1]) Die in dieser Arbeit mitgeteilten Messungen wurden in Gemeinschaft mit Frau Dr. M. Tauber durchgeführt. [2]) Das Potential eines Redoxsystems kann durch dieselbe Gleichung charakterisiert werden, wenn man unter a die „Elektronenaktivität“ der Lösung versteht, definiert durch den Zusammenhang

$$a = K \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]},$$

in welchem die Klammerausdrücke die Aktivität bzw. Konzentration der Reduktions- und Oxydationsstufe des Systems bedeuten. Die (für organische Redoxsysteme etwas komplizierter definierte) Konstante K kann man mit der Konstante der obigen Gleichung vereinigen.

halb vernünftiger Grenzen liegt, so besagt dies nur, dass der Vorgang der Potentialbildung ein anderer ist als eine im Sinne von Nernst wirkende Ionenverteilung.

Steht einmal die reale Existenz eines derartigen Potentials fest, so kann die weitere Frage über die Ursache und Mechanismus der Potentialbildung sowie deren Beeinflussung durch Variation des Zustandes des Systems aufgeworfen werden.

Bevor wir zur Mitteilung einiger diesbezüglicher Messungen übergehen, soll eine kurze Bemerkung gemacht werden über die Vorgänge, die in solchen Fällen allerWahrscheinlichkeit nach potentialbestimmend wirken können. Schliesst man die potentialbildende Wirkung eines hinreichend definierten thermodynamischen Gleichgewichtes (Nernstsches Potential) von vornherein aus, so ist es naheliegend, die Ursache des Potentials in einer Ionenadsorption zu suchen. Eine Ionenadsorption an festen Oberflächen ist in der Literatur in zahlreichen Fällen, oft mit widersprechenden Ergebnissen, beschrieben. Es sind dagegen kaum Arbeiten zu finden, die über die potentialbestimmende Wirkung dieser Adsorption berichten. Der Grund hierfür ist klar: In den meisten untersuchten Fällen handelt es sich um ein Nernstsches Potential, welches aus thermodynamischen Gründen anderweitige Einflüsse vollkommen unterdrückt[1]).

Es gibt aber Möglichkeiten, Systeme aufzubauen, in welchen ein Verteilungspotential vollkommen ausgeschaltet ist. Ein solches System entsteht zum Beispiel, wenn als feste Phase („Elektrode") ein Dielektrikum gewählt wird. Es konnte vor kurzem gezeigt werden[2]), dass in einem System, bestehend aus Quarzglas und wässerigen Elektrolytlösungen das sonst unterdrückte Bestreben adsorbierter Ionen zur Ausbildung eines durch sie bestimmten Potentials tatsächlich in den Vordergrund tritt und für das Verhalten der „Quarzelektrode" massgebend ist.

Eine zweite Möglichkeit ist durch den nachfolgend zu untersuchenden Fall vertreten; es handelt sich um das Ausschalten des Verteilungspotentials durch Verwendung fremdioniger Lösungen.

---

[1]) Es bilden eine Ausnahme jene Systeme, in welchen ein Verteilungsgleichgewicht wohl besteht, in welchen aber eine Adsorption der elektromotorisch wirkenden Ionen erfolgen kann. Z. B. Adsorption des *Ag*-Ions an *AgJ*- aus einer *Ag*-Ionenlösung (vgl. E. Lange und R. Berger, Z. Elektrochem. **36**, 171 und 980. 1930; daselbst weitere Literatur). [2]) B. v. Lengyel, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 425. 1931.

Es ist dann zu erwarten, dass das Potential ebenfalls durch eine Ionenadsorption vorgeschrieben wird; ein wesentlicher experimenteller Vorteil liegt darin, dass hier zur Messung des Potentials die gewöhnliche Kompensationsmethode verwendet werden kann.

Als Elektrode wurde Graphit gewählt; erstens weil er sicher keine Ionen in die Lösung zu senden vermag und zweitens, weil er durch ein ausgedehntes Adsorptionsvermögen ausgezeichnet ist. Als Lösungen wurden verschiedene Salz- und Säurelösungen verwendet. Zur Beantwortung der gestellten Fragen wurde das Phasengrenzpotential dieses Systems unter Variation der Konzentration und sonstiger Verhältnisse untersucht.

Methode und Ergebnisse.

Von der angewendeten Methode ist wenig zu sagen. Die Graphitelektroden wurden mit einer Standardelektrode (*Ag*, *AgCl*, *KCl* ges.) zu einem galvanischen Element kombiniert, dessen EMK mit Hilfe einer Kompensationseinrichtung, bestehend aus zwei Stöpselrheostatkästen und einem Zeissschen Schleifengalvanometer gemessen wurde. Die EMK konnte bequem auf einige Zehntel Millivolt bestimmt werden.

Die Graphitelektroden haben wir in Form kleiner Stäbchen (etwa 60 mm lang, 3 mm dick) aus reinem Achesongraphit hergestellt[1]. Zwecks Entfernung des etwa vorhandenen Bindemittels wurden die Stäbchen gelinde ausgeglüht. Die so gewonnenen Elektroden waren wegen der Porosität des Graphits nicht ohne weiteres verwendbar; die Lösung saugt sich in die Poren auf, ist schwierig wieder herauszubringen und verursacht dadurch erhebliche Komplikationen. Es erschien deshalb zweckmässig, die Elektroden zu präparieren. Dies geschah durch Tränken mit flüssigem Paraffin oder Schwefel im Vakuum. Nach Aufhebung des Vakuums dringt die Flüssigkeit in die Poren ein, wird nach Abkühlen daselbst fest und verhindert das Eindiffundieren der Versuchslösung in die Elektrode.

Die Lösungen haben wir aus reinsten Merckschen Reagenzien hergestellt; das p_H wurde stets kontrolliert und darauf besonders geachtet, dass nur Salzlösungen von gleichem p_H zur Messung gelangen. Fälle, in welchen diese Bedingung nicht erfüllt war, sind weiter unten besonders vermerkt.

Der Gang der Messung war folgender: Die Elektroden wurden an dem in die Lösung tauchenden Ende unter destilliertem Wasser am

[1] Gelegentlich wurden auch dünne, plattenförmige Elektroden verwendet.

anderen Ende trocken abgekratzt und in einer 1·0 norm. Lösung des betreffenden Elektrolyten mehrere Stunden stehen gelassen. Sie wurden dann an dem trockenen Ende entsprechend eingefasst und in eine frische Lösung gestellt, welche mit der Vergleichselektrode in Verbindung war. Die EMK wurde im Durchschnitt 20 Minuten lang beobachtet. Nun wurde die Lösung mit einer verdünnteren ausgetauscht und die EMK ebenfalls bestimmt. Nach wiederholtem Austauschen der Lösung gelangten wir schrittweise bis zu 0·001 norm. Lösungen (bzw. in einigen Fällen bis zu destilliertem Wasser). Um die Reproduzierbarkeit zu prüfen, sind wir dann wieder zu konzentrierteren Lösungen übergegangen, so dass wir zum Schluss wieder zur Ausgangslösung kamen. Damit war eine Messreihe beendet.

Was nun die allgemeine Reproduzierbarkeit der gemessenen Potentiale anbelangt, ist folgendes zu sagen: Sie sind keineswegs auf ein oder einige wenige Millivolt definiert, was mit Hinblick auf den vermuteten Mechanismus der Potentialbildung auch zu erwarten ist. Die Werte schwankten während der angegebenen Beobachtungszeit oft um 3 bis 5 Millivolt, ein systematischer Gang konnte jedoch nicht beobachtet werden. Ausserdem zeigten manche Elektroden eine gewisse Individualität; in einigen Fällen verschoben sich auch bei derselben Elektrode sämtliche Potentialwerte einer Serie um einen bestimmten Betrag, ohne den Grund dieses Verhaltens angeben zu können. Es blieben ferner manchmal die in der Richtung verdünnt-konzentriert gemessenen Werte hinter den in der verkehrten Richtung erhaltenen zurück; die Diskrepanz machte im extremen Falle etwa 0·015 Volt aus.

Diese Erfahrungen veranlassten uns die Messungen mit vielen Elektroden oft wiederholt durchzuführen. Die weiter unten angeführten Zahlen sind das Mittel von an 4 bis 8 Elektroden in beiden Richtungen mehrmals gemessenen Werten; sie enthalten etwa je 15 Einzelmesspunkte. Auf diese Weise ist es möglich, verlässliche Fehlergrenzen anzugeben. Wir kamen zu einem mittleren Fehler von $\pm 0{\cdot}010$ Volt. Das Potential ist also innerhalb dieser Grenze definiert.

Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die in Volt angegebenen Zahlen beziehen sich auf eine 1·0 norm. Kalomelelektrode; das Vorzeichen ergibt das der Graphitelektrode. Unter Δ sind die der bezüglichen Konzentrationsdifferenz entsprechenden Potentialänderungen angeführt. Das p_H der Säure und Lauge ist durch ihre Konzentration gegeben (die Berücksichtigung der Aktivität ist überflüssig),

das p_H der Salze wurde in jedem Falle experimentell bestimmt und schwankte zwischen den Grenzen 5·2 bis 5·6 (p_H des destillierten Wassers), ausgenommen die Phosphatlösungen, deren p_H im Intervall 6·5 bis 6·8 lag.

Tabelle 1.

Elektrolyt	Konzentration (Grammäqu./Liter)							
	1·0	Δ	0·1	Δ	0·01	Δ	0·001	H_2O
HCl	0.42_7		0.38_9		0.34_4		0.29_2	(0.21_0)
		0.03_8		0.04_5		0.05_2		
$NaOH$	0.03_5		0.06_2		0.07_7		0.09_0	—
		-0.02_7		-0.01_5		-0.01_3		
$LiCl$	0.25_4		0.19_7		0.14_7		0.12_1	—
		0.05_7		0.05_0		0.02_6		
$NaCl$	0.27_1		0.21_5		0.16_3		0.12_3	(0.17_9)
		0.05_6		0.05_2		0.04_0		
KCl	0.25_0		0.19_7		0.15_0		0.10_9	(0.13_7)
		0.05_3		0.04_7		0.04_1		
KBr	0.22_7		0.18_2		0.13_4		0.09_8	—
		0.04_5		0.04_8		0.03_6		
K_2SO_4	—		0.16_1		0.12_3		0.09_4	—
		—		0.03_8		0.02_9		
$BaCl_2$	0.25_5		0.21_3		0.17_6		0.15_7	(0.17_4)
		0.04_2		0.03_7		0.01_9		
Na_2HPO_4 / NaH_2PO_4	0.09_8		0.06_1		0.04_3		0.05_4	(0.15_0)
		0.03_7		0.01_8		-0.01_1		

Aus Tabelle 1 ist zunächst zu entnehmen, dass die *H*- und *OH*-Ionen bei der Potentialbildung eine besondere Rolle spielen. Betrachtet man die Werte der *HCl*- und *NaOH*-Kette zusammengefasst in Abhängigkeit von p_H, so ist leicht eine stetige Änderung von norm. *HCl* bis zu norm. *NaOH* zu erkennen[1]); die gesamte Änderung macht etwa 0·4 Volt aus und verhält sich so, als ob der Graphit als eine Wasserstoffelektrode fungierte[2]). Es ist dabei auffallend, dass im stark alkalischen Gebiet die Alkaliionen gar nicht zur Wirkung kommen, obwohl sie in neutralen Lösungen einen unverkennbaren Einfluss auf das Potential haben. Da die in höchst geringer Konzentration ($< 10^{-12}$) anwesenden *H*-Ionen kaum eine reale potentialbestimmende Fähigkeit besitzen, scheint der Einfluss der *OH*-Ionen ausschlaggebend zu sein.

[1]) Es soll bemerkt werden, dass sämtliche Werte mit einem vom Diffusionspotential verursachten Fehler behaftet sind; dies kommt aber nur bei der Säure und Lauge und bei diesen auch nur in normaler Konzentration in Betracht.

[2]) Dieser Befund entspricht einer kurzen Notiz von N. Thon (C. r. 188, 253. 1929), nach welchem das Potential des Graphits mit wachsender Elektrolytkonzentration positiver wird.

Dafür, dass das Potential der Hauptsache nach im ganzen Gebiet durch die H- bzw. OH-Ionenkonzentration bedingt ist, seien noch folgende Erfahrungen angeführt. Es wurde oft gefunden, dass das p_H von Salzlösungen, die während der Nacht offen standen, etwas kleiner wurde. Entsprechend stieg das Potential; tauschten wir die Lösung mit einer frischen aus, deren p_H den oben angegebenen Wert besass, so kehrte das Potential zu dem ursprünglichen Wert zurück. Es zeigt sich also, dass auch in der Gegend des neutralen Punktes neben den Salzen die Wirkung der H-Ionen wesentlich ist.

Der Einfluss der H-Ionen wird mit Verminderung des p_H noch mehr ausgeprägt; er unterdrückt allmählich die Wirkung der Salzionen. Um dies festzustellen, unternahmen wir Messungen, in welchen die verwendeten Salzlösungen anstatt destilliertem Wasser mit einer 0·01 norm. HCl-Lösung hergestellt wurden. Wir untersuchten auf diese Weise die Wirkung von KCl, $BaCl_2$ und $AlCl_3$, fanden jedoch, dass ein Einfluss des Salzes auch in der höchstkonzentrierten (1·0 norm.) Lösung nicht zum Vorschein kommt; die Potentialwerte stimmten praktisch mit dem, der reinen 0·01 norm. HCl entsprechenden Wert überein.

Es ist dagegen laut Tabelle 1 unverkennbar, dass in neutraler Lösung die gelösten Salze auf das Potential bestimmend wirken. Eine Änderung der Konzentration von 1·0 norm. bis 0·001 norm. (bei konstantem p_H) verursacht im Durchschnitt eine Änderung von etwa 0·13 Volt; der Gang der Änderung verhält sich wie der einer betreffenden Metallelektrode. Die Änderung zeigt sich von den verwendeten Salzen ziemlich unabhängig; man kann vielleicht sagen, dass im Falle der zweiwertigen Salze der Effekt etwas geringer ausfällt, dies ist aber kaum mehr als eine Vermutung. Verschieden verhält sich die Phosphatpufferlösung. Die Verschiedenheit des absoluten Potentialniveaus ist nach dem vorher Gesagten höchstwahrscheinlich auf das grössere p_H zurückzuführen, für das etwas abweichende Verhalten des Effektes scheinen die Anionen verantwortlich zu sein. Sämtliche Salzketten konvergieren im Falle des Wassers zu einem und demselben, im allgemeinen sehr schlecht zu messenden und unsicheren Wert.

Zur Deutung der gefundenen Effekte muss vor Augen gehalten werden, dass sich eine unangreifbare Elektrode wie eine Gaselektrode verhalten kann; in diesem Falle könnte eine Potentialänderung vorgetäuscht werden durch die Änderung der p_H und durch den Einfluss

der Salze auf die Gasbeladung. Um dies entscheiden zu können, haben wir einige Messreihen mit *KCl* bzw. *HCl* in Luft- und H_2-Atmosphäre, sowie im Vakuum ausgeführt. Für die Messung im Vakuum verwendeten wir einen in Fig. 1 abgebildeten Apparat, der wohl nicht weiter erläutert zu werden braucht.

Es ergab sich, dass die Elektrodenfunktion von der Gasbeladung (bzw. Vakuum) kaum abhängig ist in Übereinstimmung mit anderseitigen ähnlichen Erfahrungen[1]). Da auf Grund dieser Ergebnisse eine Gaselektrodenfunktion nicht in Betracht kommen kann, ist zur Deutung der Potentialbildung eine Kationenadsorption an der Oberfläche anzunehmen[2])

Es wäre noch möglich, an eine störende Wirkung des zur Präparation verwendeten Paraffins zu denken, da wir wissen, dass auf Paraffin ebenfalls eine adsorbierte Wandschicht anzunehmen ist[3]). Ein derartiger Einfluss wird aber dadurch unwahrscheinlich, dass wir mit den mit Schwefel präparierten Elektroden zum selben Resultat gelangten. Wir haben ferner einige Versuche mit nicht präparierten Elektroden vorgenommen. Die Effekte zeigten sich auch an diesen entschieden, obwohl das Potential sich nur langsam und weniger scharf einstellte.

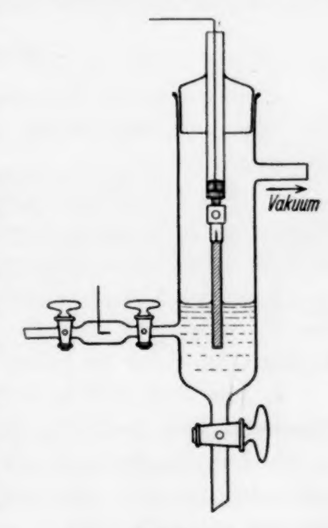


Fig. 1.

Zum Schluss sei noch ein Versuch erwähnt, den wir zur Beantwortung der Frage anstellten, inwieweit die Einschaltung eines potentialbestimmenden Gleichgewichtes die Verhältnisse des Systems modifiziert. Zu diesem Zwecke haben wir eine Serie mit *HCl* und *KCl* abermals gemessen, fügten aber den Lösungen Chinhydron zu. Wir fanden, wie zu erwarten[4]), dass der früher gemessene Effekt vollkommen verschwand. Bei *HCl* stellte sich ein Potential ein, das dem jeweiligen p_H der Lösungen entsprach, im Falle des *KCl* war das

[1]) S. J. FRENCH und L. KAHLENBERG, Trans. Am. electrochem. Soc. **51**, 28. 1928. [2]) Vgl. hierzu N. THON, loc. cit. [3]) BORELIUS, Ann. Physik (4) **53**, 239. 1917. [4]) J. A. V. BUTLER, W. E. HUGH und D. H. HEY, Trans. Farad. Soc. **22**, 24. 1926.

Potential von der Konzentration unabhängig; das aus ihm berechnete p_H stimmte mit dem tatsächlichen p_H der Lösungen gut überein.

Vorliegende Versuche waren schon abgeschlossen, als wir von zwei in letzter Zeit erschienenen Mitteilungen Kenntnis nahmen, welche sich mit dem Verhalten von Metallen unter ähnlichen Verhältnissen befassen[1]). Laut diesen ist bei Metallen ein ähnlicher Effekt aufzufinden, welcher scheinbar hauptsächlich durch das Anion der Lösung bedingt wird. Diese Befunde stehen im Einklang mit unseren Beobachtungen; eine bevorzugte Anionenadsorption ist im Falle der Metalle höchst wahrscheinlich.

Zusammenfassung.

1. Es wurde das Potential des Graphits in verschiedenen Lösungen von *HCl* und einer Reihe von ein-, zwei- und dreiwertigen Salzen untersucht.

2. Das Potential ist auf $\pm 0{\cdot}01$ Volt definiert und hauptsächlich durch das p_H der Lösung bestimmt; in saurer und alkalischer Lösung ist kein Salzeffekt nachzuweisen.

3. In der Nähe des neutralen Punktes hängt das Potential ausser von p_H wesentlich von der Salzkonzentration ab; ein individueller Einfluss der Salze ist jedoch kaum zu beobachten.

4. Das Potential ist nahezu unabhängig von der Luft- und H_2-Beladung (bzw. Vakuum) der Elektrode.

5. Der Graphit gibt seine eigene potentialbestimmende Tendenz völlig auf, wenn er mit einem gut definierten Redoxsystem in Berührung gebracht wird.

6. Aus den aufgezählten Erscheinungen geht hervor, dass das Potential des Graphits in den untersuchten Fällen durch eine Ionenadsorption (dem Wesen nach Kationenadsorption) bedingt ist.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. G. Buchböck für sein unterstützendes Interesse und wertvollen Ratschläge wärmstens zu danken.

Der Ungarischen Naturwissenschaftlichen Stiftung sind wir für die materielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

---

[1]) A. Schmid und W. Winkelmann, Helv. chim. Acta **13**, 304. 1930 und A. L. McAulay, G. L. White und E. C. R. Spooner, Nature **126**, 914. 1930.

Budapest, III. Chem. Inst. der kgl. ung. Pázmány-Péter Universität.

Die Kinetik der Oxydation von Benzoat mit Permanganat[1]).

Von

Paul Kubelka und Eugen Sövegjártó.

(Eingegangen am 12. 4. 31.)

Die Kinetik der Oxydation von Natriumbenzoat mit Natriumpermanganat wird untersucht. Es wird die Reaktionsordnung festgestellt und der Einfluss der Alkalität der Lösung und der Gegenwart von Neutralsalz auf die Reaktionsgeschwindigkeit vermittelt.

Benzoat reagiert in der Wärme mit Permanganat gemäss dem Reaktionsschema

$$2\,C_6H_5COO' + 20\,MnO_4' = 11\,CO_3'' + 3\,CO_2 + 20\,MnO_2 + 5\,H_2O \qquad (1)$$

zu Carbonat, freier Kohlensäure und Mangandioxyd[2]). Die Reaktion spielt in der chemischen Technik eine Rolle. Sie tritt bei der Fabrikation von Benzoesäure aus Toluol und Permanganat als Nebenreaktion auf, die die Ausbeute nicht unerheblich schädigt.

Im folgenden wird das Ergebnis von Untersuchungen mitgeteilt, die das Ziel haben, die Kinetik der Reaktion aufzuklären.

Arbeitsweise.

Eine gemessene Menge eingestellter Natriumbenzoatlösung wurde in einem weithalsigen Rundkolben auf die Reaktionstemperatur erhitzt und dann mit einer gemessenen Menge ebenfalls auf die Reaktionstemperatur erhitzter Natriumpermanganatlösung versetzt. Nunmehr wurde ein Rückflusskühler aufgesetzt und ein Rührwerk in Gang gesetzt. In genau gemessenen Zeitabständen wurden durch ein hierfür vorgesehenes Eintauchrohr Proben zu etwa 20 cm^3 entnommen und durch einen Filtertiegel filtriert. Vom Filtrat wurden

---

[1]) Mitteilung aus dem anorganisch-wissenschaftlichen Zentrallaboratorium des Vereins für chemische und metallurgische Produktion in Aussig. [2]) Die Reaktion verläuft offenbar — wie schon aus der hohen Molekülzahl der stöchiometrischen Gleichung hervorgeht — über eine Reihe von Zwischenoxydationsstufen. Diese können nachgewiesen werden, wenn man Permanganat mit einem Überschuss von Benzoat bis zur Entfärbung ausreagieren lässt. Nach dem Ansäuern weist die Lösung schon in der Kälte einen zwar geringen, aber messbaren Permanganatverbrauch auf, der nicht von der überschüssigen Benzoesäure herrühren kann, denn diese reagiert mit Permanganat nur in der Wärme mit merklicher Geschwindigkeit.

5 cm^3 abpipettiert und in überschüssige, gestellte Oxalsäure-Schwefelsäure einfliessen gelassen. Der Überschuss an Oxalsäure wurde mit Permanganat zurücktitriert. Da Oxalsäure mit Permanganat sehr viel rascher reagiert als Benzoesäure, stört diese bei der Titration nicht. Natürlich muss die Titration und ebenso das vorangehende Probenehmen, Filtrieren und Abpipetieren, sehr flott erfolgen.

Die Arbeitstemperatur betrug bei allen Versuchen 70°, die Permanganat-Anfangskonzentration (unmittelbar nach dem Vermischen mit der Benzoatlösung) etwa 80 g $MnO_4' = 0{\cdot}67$ Mol pro Liter. Die Permanganat-Anfangskonzentration schwankte etwas infolge spontaner Zersetzung bei der Vorerhitzung. Bei der Auswertung der Ergebnisse wurde daher die Anfangskonzentration nicht berücksichtigt, sondern erst die erste direkt gemessene Konzentration zur Zeit $t = 5$ Min.

Variiert wurde bei den Versuchen in erster Linie die Benzoat-Anfangskonzentration. Da 1 Mol Permanganat nach Gleichung (1) nur $^1/_{10}$ Mol Benzoat verbraucht, ändert sich im allgemeinen die Benzoatkonzentration im Verlaufe eines Versuches nur so wenig, dass die Reaktion in jedem Falle monomolekular erscheinen muss, zur Ermittlung der Reaktionsordnung also Versuche bei verschiedenen Benzoat-Anfangskonzentrationen erforderlich sind. Nur bei sehr kleiner Benzoat-Anfangskonzentration kann direkt in einem Versuch die Reaktionsordnung festgestellt werden. In diesem Falle ist aber der absolute Wert der Reaktionsgeschwindigkeit so klein, dass die Reaktion nur zu einem kleinen Bruchteil abläuft und die Auswertung deswegen recht ungenau ist.

In je zwei Versuchen wurde ferner der Einfluss der Alkalität der Lösung (Zusatz von $NaOH$) und der Gegenwart von Neutralsalz (Na_2SO_4) untersucht[1]).

Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die im Tabellenkopf angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf das Volumen nach dem Vermischen der beiden Lösungen. Die dritte Kolonne der Tabellen enthält die monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten (k), die in der üblichen Weise aus je zwei

---

[1]) Der Einfluss von $NaOH$ und Na_2SO_4 ist technisch von Interesse, da diese Stoffe in den Benzoat-Rohlaugen in erheblicher Menge enthalten sind.

aufeinanderfolgenden Zeit- und Konzentrationswerten nach der Gleichung

$$k = \frac{\Delta \ln C_{MnO_4'}}{\Delta t} \tag{2}$$

berechnet wurden. In der vierten Kolonne der Tabellen sind die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten (K) angegeben. Sie wurden nach der vereinfachten Gleichung

$$K = \frac{\Delta \ln C_{MnO_4'}}{C_{C_6H_5COO'}\, \Delta t} = \frac{K}{C_{C_6H_5COO'}} \tag{3}$$

berechnet. Die Gleichung (3) ist bequemer zu handhaben als die strenge Gleichung für die bimolekulare Konstante und ist für den vorliegenden Fall vollkommen ausreichend. Sie erfasst die rasch abfallende Permanganatkonzentration exakt, die infolge der erwähnten stöchiometrischen Verhältnisse nur langsam abfallende Benzoatkonzentration mit durchaus ausreichender Annäherung. Die in die Gleichung einzusetzende Benzoatkonzentration wurde aus der Benzoat-Anfangskonzentration und der bis zu dem betreffenden Zeitpunkte verbrauchten Permanganatmenge auf Grund der stöchiometrischen Verhältniszahlen gemäss Gleichung (1) berechnet.

Versuch 375. **Benzoat-Anfangskonzentration 0·050 Mol/Liter.**

t in Minuten	$C_{MnO_4'}$ Mol/Liter	$k \cdot 10^3$ (monomol.)	$K \cdot 10^3$ (bimol.)
5	0·670		
45	0·635	1·36	27
75	0·612	1·27	27
105	0·587	1·36	31
165	0·551	1·06	25
225	0·518	1·01	27
285	0·489	0·96	28
	Mittelwert:	1·17	28

Versuch 380. **Benzoat-Anfangskonzentration 0·375 Mol/Liter.**

t in Minuten	$C_{MnO_4'}$ Mol/Liter	$k \cdot 10^3$ (monomol.)	$K \cdot 10^3$ (bimol.)
5	0·603		
25	0·516	7·8	21
45	0·439	8·1	22
65	0·365	9·2	26
85	0·310	8·3	24
105	0·258	9·1	26
135	0·188	10·1	31
	Mittelwert:	8·8	25

Versuch 377.

Benzoat-Anfangskonzentration 1·00 Mol/Liter.

t in Minuten	$c_{MnO'_4}$ Mol/Liter	$k \cdot 10^3$ (monomol.)	$K \cdot 10^3$ (bimol.)
5	0·527		
15	0·387	31	31
25	0·279	33	33
35	0·202	33	33
45	0·158	24	25
	Mittelwert:	30	30

Versuch 381.

Benzoat-Anfangskonzentration 0·375 Mol/Liter.

NaOH-Zusatz 0·025 Mol/Liter.

t in Minuten	$c_{MnO'_4}$ Mol/Liter	$k \cdot 10^3$ (monomol.)	$K \cdot 10^3$ (bimol.)
5	0·591		
15	0·557	6·0	16
35	0·478	7·6	20
55	0·409	7·8	21
75	0·344	8·6	24
95	0·286	9·2	26
120	0·233	8·2	24
	Mittelwert:	7·9	22

Versuch 382.

Benzoat-Anfangskonzentration 0·375 Mol/Liter.

NaOH-Zusatz 0·25 Mol/Liter.

t in Minuten	$c_{MnO'_4}$ Mol/Liter	$k \cdot 10^3$ (monomol.)	$K \cdot 10^3$ (bimol.)
5	0·600		
15	0·554	7·9	21
35	0·466	8·7	24
55	0·387	9·4	26
75	0·330	7·8	22
95	0·259	10·5	30
120	0·215	8·8	26
	Mittelwert:	8·9	25

Versuch 383.

Benzoat-Anfangskonzentration 0·375 Mol/Liter.

Na_2SO_4-Zusatz 0·05 Mol/Liter.

t in Minuten	$c_{MnO'_4}$ Mol/Liter	$k \cdot 10^3$ (monomol.)	$K \cdot 10^3$ (bimol.)
5	0·609		
15	0·565	7·4	20
35	0·466	9·7	26
55	0·382	9·9	28
75	0·315	9·6	27
95	0·252	11·3	33
120	0·195	10·5	30
	Mittelwert:	9·7	27

Versuch 379.

Benzoat-Anfangskonzentration 0·375 Mol/Liter.

Na_2SO_4-Zusatz 0·5 Mol/Liter.

t in Minuten	$c_{MnO'_4}$ Mol/Liter	$k \cdot 10^3$ (monomol.)	$K \cdot 10^3$ (bimol.)
5	0·616		
15	0·557	10·2	27
35	0·452	10·4	29
55	0·353	12·2	34
75	0·278	11·9	34
95	0·236	10·4	30
120	0·169	11·6	35
	Mittelwert:	11·1	32

Eine Durchsicht der Tabellen lehrt, dass innerhalb der Einzelversuche im allgemeinen sowohl die bi- wie die monomolekularen Konstanten keinen nennenswerten Gang aufweisen[1]); im Hinblick auf die stöchiometrischen Verhältnisse konnte dies von vornherein erwartet werden. Nur der mit der kleinsten Benzoatkonzentration durchgeführte Versuch 375 lässt gerade noch erkennen, dass die bimolekularen Konstanten K besser konstant sind als die monomolekularen Konstanten k. (Es muss hier bemerkt werden, dass die im Verhältnis zu der bei diesem Versuch sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeit kurze Versuchsdauer einen deutlichen Effekt an sich schon ausschliesst.)

[1]) Der erste und manchmal auch der zweite Konstantenwert sind allerdings meist etwas niedriger. Dies würde auf eine schwache Induktion, die vielleicht mit der MnO_2-Auscheidung zusammenhängt, hinweisen.

Vergleicht man nun die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten der verschiedenen Versuche miteinander, so wird sofort eindeutig klar, dass die Reaktion bimolekular verläuft:

Benzoat-Anfangskonzentration Mol/Liter	Monomolekulare Konstante k	Bimolekulare Konstante K
0·05	$1{\cdot}17 \cdot 10^{-3}$	$28 \cdot 10^{-3}$
0·375	$8{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	$25 \cdot 10^{-3}$
1·00	$30 \cdot 10^{-3}$	$30 \cdot 10^{-3}$

Die Schwankungen der bimolekularen Konstanten K liegen innerhalb der Versuchsfehlergrenze.

Die Alkalität der Lösung und die Gegenwart von Na_2SO_4 üben keinen merklichen Einfluss auf den Zahlenwert der Konstanten K aus:

$NaOH$-Konzentration Mol/Liter	K	$NaSO_2$-Konzentration Mol/Liter	K
0	$25 \cdot 10^{-3}$	0	$25 \cdot 10^{-3}$
0·025	$22 \cdot 10^{-3}$	0·05	$27 \cdot 10^{-3}$
0·25	$25 \cdot 10^{-3}$	0·5	$32 \cdot 10^{-3}$

Der geringe Gang in der Na_2SO_4-Reihe, der auf einen kleinen katalytischen Einfluss hinweisen würde, liegt wohl noch innerhalb der Fehlergrenze.

Zusammenfassung.

Die Oxydation von Natriumbenzoat mit Natriumpermanganat

$$2\, C_6H_5COO' + 20\, MnO_4' = 11\, CO_3'' + 3\, CO_2 + 20\, MnO_2 + 5\, H_2O$$

verläuft bimolekular. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch erhöhte Alkalität und durch Gegenwart von Neutralsalz (Na_2SO_4) nicht merklich beeinflusst.

Über die Vorgänge in der Lösung und im Gasraum bei der Glimmlichtelektrolyse.

Von

Alfons Klemenc und Hans F. Hohn.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 3. 31.)

Es wird gezeigt, dass die bei einer Glimmlichtelektrolyse notwendig auftretende kurzwellige elektromagnetische Strahlung es ist, welche im Elektrolyten chemische Reaktionen hervorbringt, die ausserhalb der, durch das Faraday-Äquivalent regulierten, polaren Vorgänge liegen. Die elektrolytische Reduktion der Chlorsäure und der Perchlorsäure geht im Glimmlicht leichter vor sich als an metallischen Elektroden, wonach das Zusammenwirken Metall—Wasserstoff nicht allgemein, für die Geschwindigkeit und die Richtung der Reduktion, massgebend sein kann. Die Metallfällung durch Kathodenstrahlen ist sehr unvollkommen. Die spezifisch wirksame Strahlung lässt sich qualitativ leicht nachweisen.

Bei der Elektrolyse sind uns die Einzelheiten der Vorgänge an den Elektroden so gut wie noch unbekannt. Wir haben heute ein sehr zahlreiches experimentelles Material über das elektrolytische Verhalten, einerseits der Elektroden, andererseits der Stoffe zur Verfügung, welche elektrolytische Änderungen erfahren können. Es wird das Ziel künftiger Untersuchungen sein, die vielfach komplizierten Elektrodenvorgänge auf einfache Gesetzmässigkeiten zurückzuführen, ebenso wie die, noch vor kurzer Zeit wenig durchsichtige, heterogene Katalyse eine allmähliche Klärung erfährt, wird es auch mit den Vorgängen bei der Elektrolyse sein müssen.

Einen winzigen Beitrag, auf dem Wege zu diesem Ziele, mögen die folgenden Zeilen bedeuten. Wieder[1]) ist Gegenstand der Untersuchung das kathodische Verhalten einer Glimmentladung über einer wässerigen Lösung, einer Anordnung also, bei der die Kathode ausserhalb des Elektrolyten, im Gasraum, sich befindet. Durch diese Anordnung ist es nun möglich, das kathodische Verhalten des Elektrolysenstromes zu studieren, unabhängig von einer besonderen Natur der Elektroden. So konnte gezeigt werden[1]), dass bei der Reduktion der Salpetersäure, in alkalischer Lösung durch die Glimmentladung, auch nicht die geringsten Spuren Ammoniak oder Hydroxylamin

[1]) Klemenc, Z. physikal. Ch. (Cohen-Festband) 130, 378. 1927.

entstehen, sondern es bilden sich Reduktionsprodukte nur bis Stickoxydul gehend. Damit ist wohl der Schluss zwingend, dass die Reduktion der Nitrate und Nitrite, in alkalischer Lösung, über Wasserstoffmetallphasen gehen muss, oder richtiger, die Mitwirkung des Metalls ist für die Reduktion zu Ammoniak notwendig. Man würde nun erwarten, dass dies nun immer sein müsse, wenn elektrolytisch entstehender Wasserstoff reduzieren soll. Dies ist jedoch nicht der Fall. Wir fanden, dass Perchlorsäure im Glimmlicht relativ leicht reduziert werden kann, hingegen gelingt ihre Reduktion, weder am Platin noch an Kupferelektroden. Hier ist also das Metall für das Zustandekommen einer Reduktion hinderlich.

Die Metalle werden durch das Glimmlicht wesentlich schwerer abgeschieden. Wo dies möglich ist, findet man, dass sie nicht rein, sondern zum grössten Teil als Oxyde oder Hydroxyde abgeschieden werden.

Diesen Punkten ist der eine Teil dieser Abhandlung gewidmet. Von Interesse schien uns nun weiters, eine Erklärung für Erscheinungen bei der Glimmentladung zu erhalten, welche den apolaren Vorgang bei derselben angehen. Man findet, bei Verwendung verdünnter Schwefelsäure, in derselben eine Oxydation, die weit über die Strommenge geht, welche dem FARADAY-Äquivalent entspricht. Diese Oxydation tritt in der Lösung, unabhängig davon ein, ob die Kathode im Gasraum sich befindet, oder die Anode, also gleich im Anodenfall bzw. Kathodenfall. Nur die Menge des aktiven, der Oxydation entsprechenden Sauerstoffes, ist in beiden Fällen verschieden. Während in der ersten Anordnung (Kathode im Gasraum) die Oxydation etwa 150 bis 200% des FARADAY-Äquivalentes ausmacht, kann sie im Kathodenfall, unter gewissen günstigen Bedingungen, bis zum 15fachen des Äquivalentes ansteigen. Es ist natürlich eines darin bald zu erkennen, dass diese Oxydation mit der eigentlichen Elektrolyse nichts mehr zu tun haben kann, sondern die Ursache, zu diesen sehr auffallenden Verhalten, muss wo anders gesucht werden.

Wir finden das Verhalten genügend erklärt, sobald eine Einwirkung des sehr kurzwelligen ultravioletten Lichtes herangezogen wird, dessen Entstehung bei der Glimmentladung, unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen möglich ist, und die so günstige Bedingungen bietet, dass die sehr stark absorbierbaren kurzwelligen Strahlen noch mit genügender Intensität die Elektrolytflüssigkeit erreichen können.

I. Über die Natur der Glimmentladung im Falle sich die Kathode im Gasraum befindet.

Der Natur nach ist unsere Glimmentladung als ein Niedervoltbogen zu bezeichnen, wenn man darunter allgemein solche Glimmentladungen bezeichnet, in denen die Erzeugung von Elektronen durch fremde Heizung bewirkt wird. Da in der experimentellen Anordnung andererseits Spannungen angewendet werden, welche über der, der möglichen Ionisierungspotentiale der Gase im Entladungsraum liegen, der Bogen ferner bei hohen Gasdrucken (10 bis 20 mm *Hg*) brennt, so steht in dieser Hinsicht die Entladungsart einer reinen Glimmentladung näher, da unter diesen Verhältnissen das charakteristische Zeichen dafür, das Auftreten von Raumladungen, zu erwarten ist.

Wir wissen, dass bei sehr hohem Vakuum die mögliche, den Elektronentransport entsprechende, Stromstärke durch die Raumladung begrenzt ist[1]). Bei Gegenwart von Gasen und genügend hohem Anodenpotential, tritt nun der Fall ein, dass zwar einerseits durch den hohen Druck eine Herabsetzung der Elektronenemission eintritt, aber durch die positiven Ionen andererseits wieder gesteigert wird, indem diese die Raumladung neutralisieren. Die Stromstärke ist unter diesen Umständen, dann allein durch den Grad der Elektronenemission an der Kathode bestimmt und seine Stärke ist dann ausserhalb des CHILD-LANGMUIR-SCHOTTKYschen $V^{3/2}$-Gesetzes liegend.

Im Falle einer Glimmentladung zwischen Metallelektroden weiss man, dass sowohl an der Anode, als auch an der Kathode, ein rascher Potentialabfall zu verzeichnen ist. Uns interessiert vorerst der Anodenfall[2]). Es scheint zu seiner Charakteristik sehr wesentlich zu sein, dass von der metallischen Anode her durch Elektronenaufprall auf dieselbe, positive Ionen losgeschlagen werden, welche die negative Raumladung neutralisieren und so auch den Anodenfall beeinflussen. Die Zerstörung positiver Ladung ist für die Aufrechterhaltung des Bogens natürlich notwendig. Dies ist selbstverständlich nicht die einzige Quelle für die Entstehung positiver Ionen, sondern es bilden sich solche auch durch den Stoss der Elektronen auf die Atome oder Molekeln des Füllgases.

[1]) LANGMUIR, Physic. Rev. **2**, 450. 1913; **33**, 954. 1929; Physikal. Z. **15**, 348, 516. 1914. SCHOTTKY, Physikal. Z. **15**, 526. 1914. CHILD, Physic. Rev. **32**, 492. 1911.

[2]) Theoretische Ausführungen und wertvolle Literaturzusammenstellung über diesen: HOLM, Physikal. Z. **25**, 497. 1924.

In unserer experimentellen Anordnung ist die Anodenoberfläche eine Flüssigkeit, und es liegen über solche kaum irgendwelche, den Bogen betreffenden, nähere physikalische Untersuchungen vor. Die Anode als Flüssigkeit bringt es mit sich, dass wir über dieser einen Anodenfall haben werden, der, wenn er vorhanden ist, nun in einer ganz anderen Weise von der Anodenseite her beeinflusst werden kann. Ferner ist die im Anodenfall vorhandene negative Raumladung allgemein ein Gebiet hoher Temperatur. In der gewählten experimentellen Ausführung ist die angewendete Stromleistung durchschnittlich etwa 44 Watt, was einem Freiwerden von 10 cal/sec entspricht. Wenn auch thermisch die ganze Energiemenge nicht frei wird, so ist doch in der, negative Ladungen enthaltenden, Raumladungsschicht hohe Temperatur zu erwarten[1]). Nun ist es natürlich ausgeschlossen, dass dieses Gebiet hoher Temperatur unmittelbar auf der kalten Flüssigkeitsoberfläche sitzen wird, sondern wir haben zwischen Flüssigkeit und dem heissen Bogenende eine Art Leidenfrost-Schicht[2]) zu erwarten, die, wie es uns scheint, für die Charakterisierung einer Glimmentladung wichtig sein muss, welche über einer flüssigen und leitenden Anode steht.

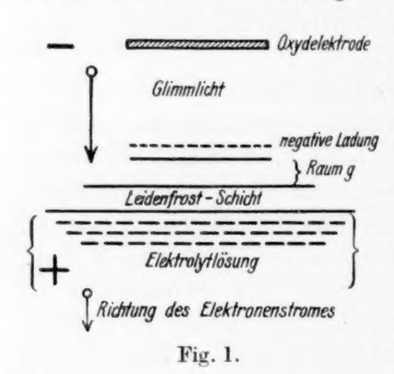


Fig. 1.

Auf diese Schicht weiters treffen von oben die Elektronen, und da wir in derselben einen wesentlich höheren Druck anzunehmen haben als im Gasraum (siehe unten S. 406), erfahren diese hier eine entsprechende Änderung ihrer Bewegungsgrösse. Durch diese Schicht hindurch muss nun die Strömung der positiven Ionen von der Flüssigkeitsoberfläche heraus stattfinden, um die vorgelagerte negative Raumladung zu neutralisieren. Dieser Vorgang wird, wenn er stattfindet, das Entstehen elektromagnetischer Strahlung in der Schicht zur Folge haben.

---

[1]) Die Temperatur der Schicht hat verschiedenes zur Ursache. Sie kommt einmal dadurch zustande, dass in diesem Gebiete ein rascher Abfall der Spannung ΔV erfolgt und die Wärmemenge W ist dann einfach durch die Beziehung $W = i\Delta V$ gegeben, wenn i die Stromstärke ist. Ferner wird die Absorption der Strahlung ebenfalls eine Rolle spielen. [2]) Durch diese Schicht hindurch tritt die Verdampfung des Wassers der Elektrolytlösung ein (siehe S. 406).

Das Auftreten von Strahlung in Entladungsröhren ist eine sehr vielfach behandelte Erscheinung. Auf die grundlegende Bedeutung, die der Strahlung beim Niedervoltbogen zukommen muss, hat zuerst K. COMPTON[1]) hingewiesen und ist heute, durch andere Autoren, als richtig bestätigt worden. In dieser Entladungsform ist das Bestehen eines Bogens nur verständlich, wenn die Resonanzstrahlung, hervorgerufen durch Elektronenstoss im System, „gesammelt" erscheint[2]), wodurch die Möglichkeit gegeben ist, dass ein wiederholter Elektronenstoss zur Ionisierung führen kann. Die Ursache der Strahlung ist vorzugsweise der Elektronenstoss, ferner aber auch die Wiedervereinigung von Ionen und Elektronen. Beides, ursächlich zusammenhängend, tritt uns bei den Glimmentladungen in einer sehr komplizierten Form entgegen, so dass man an den vielfachen Studien der Entladungen darüber nur ganz beiläufige Vorstellungen gewinnen kann.

Das Auftreten kurzwelliger elektromagnetischer Strahlung[3]) wird nun im Falle, dass der Glimmbogen über einer reaktionsfähigen Elektrolytlösung steht, ganz besonders interessant. Während sie bei der gewöhnlichen Glimmentladung zwischen zwei Metallelektroden, soweit sie nicht als sichtbare Strahlung durch die Glaswände ausstrahlt, schliesslich als Wärme (Absorption im Gas, an den Glaswänden, Elektroden usw.) auftritt, wirkt ein gewisser Prozentsatz davon auf die Lösung ein, wo eine photochemische Wirkung hervorgerufen wird.

Die Möglichkeit, einen solchen Vorgang anzunehmen, kann man nicht ausschliessen, denn in dem Mechanismus der Glimmentladung im allgemeinen nimmt z. B. J. J. THOMSON[4]) an, dass durch die Strahlenemission im Bogen Photoelektronen aus der Kathode befreit werden. Ja, bei niedrigen Drucken, tragen Elektronen von grosser Geschwindigkeit durch ihre Zusammenstösse kaum etwas für die Bildung von Ionen bei, sondern ihre hervorstehende Wirkung ist Moleküle zur Strahlung zu bringen, diese ist es dann, welche die Gasionisation hervorbringt.

So ist weiter auch der Kathodenfall einer lichtelektrischen Aktivität der Kathode unterworfen[5]). Es ist bemerkenswert, dass die Existenz einer nicht sichtbaren Strahlung ausser der Röntgenstrahlung bei der Behandlung der Entladungen

---

[1]) K. COMPTON, Physic. Rev. **15**, 476. 1920; **20**, 283. 1922; ferner J. J. THOMSON, Phil. Mag. **48**, 1. 1924; **49**, 761. 1925 usw. [2]) „Cumultative ionization"; „imprisonment of radiation". [3]) Nach J. J. THOMSON ist die Strahlung, welche durch Elektronen hervorgerufen wird, die Gase bei niedrigen Drucken passieren, ungemein absorbierbar. Ihre Wellenlänge beginnt bei etwa 200 Å und erstreckt sich dann bis in das Gebiet der Röntgenstrahlung hinein. [4]) J. J. THOMSON, loc. cit. Phil. Mag. **49**, 765. 1926. [5]) R. SEELIGER, Jb. Rad. **19**, 222. 1923.

solange nicht berücksichtigt worden ist, denn schon 1895 beschreibt WIEDEMANN[1]) das Auftreten von besonderen „Entladungsstrahlen", die bei den Funkenentladungen und Entladungen evakuierter Röhren entstehen. Sie sind später von M. W. HOFFMANN[2]) und E. LAIRD[3]) näher untersucht worden. Nachher hat dann J. J. THOMSON[4]) diese Strahlung experimentell behandelt, sie als Ultraviolettstrahlung erkannt und erst, wie angegeben, viel später (1924 bis 1925), ihre grosse Bedeutung in der Gasentladung hervorgehoben. „The radiations inside the tube which cannot pass through its walls are deserving of much more attention than they have received" (J. J. THOMSON 1924).

Wir werden deshalb, neben den einfachen polaren Erscheinungen, die man in der flüssigen Elektrode nach dem fundamentalen FARADAYschen Gesetz zu erwarten hat, noch Reaktionen im Elektrolyten beobachten können, welche mit dem FARADAYschen Äquivalent nichts zu tun haben[5]).

Das in den letzten Absätzen gesagte gilt selbstverständlich nicht nur für den Fall, dass die Kathode im Gasraum sich befindet, sondern auch, wenn die Anode diese Stelle einnimmt, über der Flüssigkeit also der Kathodenfall steht.

In einer theoretischen Betrachtung des Glimmlichtes wird es von Interesse sein, dem notwendigen Zusammenhang zwischen der Stromstärke, dem Gasdruck in dem System, und der Strahlung kennenzulernen. Dieser Zusammenhang lässt sich gewinnen, wenn man eine statistische Betrachtung über die Zahl und die Art der Stösse macht, welches ein, die Kathode verlassendes Elektron, mit dem Füllgase ausführt. Eine derartige Überlegung hat bereits K. COMPTON[6]) gemacht und wir können seine Ergebnisse, obwohl sie für die Theorie des Niedervoltbogens abgeleitet worden sind, auch qualitativ auf die Verhältnisse eines Glimmbogens, der bei relativ hohen Gasdrucken brennt, anwenden.

Durch den Elektronenstoss tritt im Füllgas einmal Anregung der Molekeln ein, ferner aber auch Ionisation. Finden mit dem Gase vorwiegend elastische Zusammenstösse statt, so liefert die Annahme, dass ein wiederholter Elektronenstoss zur Ionisation führt, den Ausdruck für die Zahl der ionisierten Molekeln J:

$$J = \frac{p^3 \cdot n^2 \cdot i}{F^2} \cdot G.$$

Hier bedeutet p den Druck des Füllgases in Millimeter Hg, n Zahl der Elektronen, die durch eine bestimmte, zwischen Kathode und Anode liegende Schicht

---

[1]) WIEDEMANN, Z. Elektrochem. 8, 159. 1895. [2]) M. W. HOFFMANN, Wied. Ann. **60**, 269. 1897. [3]) E. LAIRD, Physic. Rev. (1) **29**, 559. 1909; **30**, 293. 1910. [4]) J. J. THOMSON, Pr. Cambridge Soc. **10**, 74. 1899; **14**, 417. 1907; **15**, 482. 1908. [5]) Das FARADAY-Äquivalent ist demnach kein Massstab für das Ausmass der photochemischen Wirkung im Elektrolyten, wie dies ja auch in der Proportionalitätsbeziehung (wie gleich folgt) zum Ausdruck kommt. [6]) K. COMPTON, loc. cit.

in der Sekunde pro 1 cm² durchtreten. F ist die Feldstärke an der Stelle der Schicht, und τ ist die Zeit, während welcher eine Molekel im angeregten Zustande verweilen kann. G bestimmt neben Zahlenfaktoren noch einen funktionellen Ausdruck, der die durchschnittliche Elektronenenergie und das Ionisierungspotential enthält. Da für unsere Betrachtungen G nicht berücksichtigt wird, genüge dieser Hinweis.

Strahlung ist nun zu erwarten, wenn die ionisierten Molekeln oder Atome mit Elektronen wieder zusammentreffen, und es wird daher die Intensität der Strahlung R gleich sein der Anzahl solcher Zusammenstösse. Man findet

$$R \sim \frac{p^5 \cdot n^3}{F^3}. \qquad (1)$$

Man bemerkt, sowohl für den Grad der Ionisation als auch für die Intensität der Strahlung, den grossen Einfluss des Druckes und der Elektronenstromdichte.

Betrachten wir nun die Entladung des Glimmbogens, wenn die Kathode im Gasraum sich befindet, etwas näher, so ist, wie man weiss, vor der Oxydkathode eine positive Ionenraumladung vorhanden. Über der Flüssigkeitsoberfläche muss eine negative Raumladung zu erwarten sein. Diese negative Raumladung wird durch positive $H^{\cdot}$, welche durch die LEIDENFROSTsche Schicht hindurchtreten werden, neutralisiert. Es ist nun zu erwarten, dass die negative Raumladung nicht aus Elektronen allein bestehen wird, sondern auch negative Ionen vorhanden sein werden, die Natur derselben ist, da der Glimmbogen in einer Wasserdampfatmosphäre brennt, wohl ziemlich sicher vorauszusehen.

Die erste zu erklärende Angelegenheit im Glimmbogen ist, wie man sich die Bildung des polaren, nach dem FARADAYschen Gesetz entweichenden, Wasserstoffes der Elektrolyse vorzustellen hat. Es sind zwei mögliche Fälle vorhanden. Im Gasraum tritt eine Spaltung des Wassers in H und OH ein. Da das letztere eine sehr ausgeprägte Elektronenaffinität hat, wird sich das Elektron e an das Hydroxyl anlagern:

$$H_{\mathrm{Gas}} + OH_{\mathrm{Gas}} + e \rightarrow H_{\mathrm{Gas}} + OH'_{\mathrm{Gas}}, \qquad (2)$$

wobei also Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird und das negative Hydroxylion zur Anode wandert. In der Schicht g wird es dann, durch das aus der Lösung tretende $H^{\cdot}$-Ion, nach der Gleichung

$$H^{\cdot}_{\mathrm{Gas}} + OH'_{\mathrm{Gas}} \rightarrow H_2O_{\mathrm{Gas}} \qquad \Delta H = -332 \text{ kcal} \qquad (3)$$

zu Wasser entladen.

Der zweite Fall ist der wahrscheinlich häufigere, dass die Elektronen der Raumladung direkt durch die $H^{\cdot}$-Ionen nach der Gleichung

$$H^{\cdot}_{\mathrm{Gas}} + e \rightarrow H_{\mathrm{Gas}} \qquad \Delta H = -310 \text{ kcal} \qquad (4)$$

unter Bildung von Wasserstoffatomen neutralisiert werden. Beide durch die letzten zwei Gleichungen ausgedrückten Reaktionen spielen sich also in dem kleinen Raum g ab. Es ist verständlich, anzunehmen, dass die dabei freiwerdende Energie in elektromagnetischer Strahlung ausgesendet wird.

Die Wärmetönung ΔH der Reaktion (3) ergibt sich aus den Teilvorgängen

$$\left.\begin{array}{lll} H = H^{\cdot} + e & \Delta H = & 310 \text{ kcal}^{1)} \\ OH_{Gas} + e = HO'_{Gas} & \Delta H = & -90 \text{ ,, }^{2)} \\ H_2O_{Gas} = H_{Gas} + OH_{Gas} & \Delta H = & 112 \text{ ,, }^{3)} \end{array}\right\} \quad (5)$$

Von den zwei Reaktionen (3) und (4), die in dem Raume von g ablaufen werden, wird sicher die zweite ihre Energie in elektromagnetischer Strahlung aussenden müssen, und zwar Licht, dessen ultraviolettes Ende 910 Å sein wird. Es ist nicht sicher, inwieweit die Reaktion (3) dies tun wird, es wäre möglich, dass sie über eine Reihe von Zwischenreaktionen verlaufend die Energie in Wärme oder langwelliger Strahlung aussenden wird[4]). Die Energie E der Elektronen ist bestimmt durch die angelegte Spannung V und die kinetische Energie, die ihnen beim Fortgehen aus der Oxydelektrode erteilt wird, sie beträgt $2\,RT$, wenn T die Temperatur derselben bedeutet. Es ist dann

$$h\nu = E + 2RT,$$

woraus

$$\lambda = \frac{6{\cdot}5 \cdot 3 \cdot 10^{18}}{1{\cdot}59 \cdot 10^{-20} \cdot V \cdot 10^{8} + 2{\cdot}74 \cdot 10^{-16}\, T} \text{ Å}$$

sich ergibt. Bei unseren Versuchen betrug die angelegte Spannung etwa $V = 150$ Volt, so dass also $\lambda = 84$ Å die ultraviolette Grenze, der im System möglichen Strahlung, darstellen müsste.

Wir sehen ferner, dass die Intensität der im Bogen an der Stelle g entstehenden kurzwelligen Strahlung, davon abhängen wird, wie gross die Elektronendichte daselbst sein wird. Die Elektronendichte wird demnach um so grösser sein, je kleiner die Möglichkeit für das Elektron besteht, mit positiven Ionen nach dem Verlassen der Oxydelektrode zusammenzutreffen, oder je kleiner die Intensität R der im Bogen emittierten sichtbaren Strahlung ist. Es wird also die Elektronendichte E

$$E \sim \frac{1}{R} \sim \frac{F^3}{p^5 \cdot n^3} \quad (6)$$

sein müssen. Wenn demnach die chemische Wirkung, welche in der Elektrolytlösung beobachtet wird, auf die kurzwellige Strahlung

---

[1]) Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Tabellen Bd. 2, 1923. [2]) Diese Wärmetönung ist geschätzt. Es beträgt z. B. die positive Ionenaffinität von F $\Delta H = -94$ kcal, von Cl $\Delta H = -88$ kcal, so dass für OH $\Delta H = -90$ kcal angenommen wird. [3]) Mecke, Z. Elektrochem. **36**, 594. 1930. [4]) Es soll durch das Ausgeführte nicht mehr als das Mögliche angedeutet werden. Da sich herausgestellt hat (Hylleraas, Z. Physik **63**, 291. 1930; H. W. Lozier, Physic. Rev. [2] **36**, 1417. 1930), die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms betrage 0·6 bis 0·7 Volt, so wäre natürlich auch diese Atomart im Mechanismus heranzuziehen. P. Starodubrowsky (Z. Physik **65**, 806. 1930) findet für die Elektronenaffinität 16·4 kcal.

zurückzuführen ist, so hat man ohne weiteres zu erwarten, dass der Grad der chemischen Wirkung $C \sim E$ sein muss. Wie unten gezeigt wird, hat sich dies qualitativ experimentell bestätigen lassen.

Aus dem letztgenannten ergibt sich also, dass die chemische Wirkung in den Elektrolyten verkehrt proportional dem Drucke sein wird.

Da es sicher ist, dass bei nicht zu grossen Drucken der Strom zum grössten Teil durch die Elektronen getragen wird, so werden die in der Gasphase zwischen Elektronen und Molekeln thermodynamisch möglichen Reaktionen sehr stark in den Hintergrund treten. So dürfte die Reaktion $H_2O + e = H_{\text{Gas}} + OH'_{\text{Gas}}$, deren kleine negative Wärmetönung $\varDelta H = 22\ (\pm 5)$ kcal leicht in der Nähe der glühenden Oxydelektrode aufzubringen wäre, kaum in einem nennenswerten Ausmasse eintreten. Würde diese Reaktion nämlich möglich sein, und in grösserem Ausmasse eintreten, so sieht man, dass dann ebenfalls die Elektronendichte in Gramm um so grösser wäre, je kleiner der Dampfdruck der Lösung ist und die Beweiskraft der proportionalen Beziehung (6) wäre dadurch einzuschränken.

Es ergibt demnach der Vorgang in Gleichung (4) eine kurzwellige Strahlung, die von der Lösung schon sehr kräftig absorbiert wird, und damit ist die Möglichkeit zur Entstehung von chemischen Vorgängen darin gegeben. Wie man aus den experimentellen Ergebnissen sieht, treten in Schwefelsäure enthaltenden Lösungen, wenn die Kathode im Gasraum sich befindet, Carosche Säure und Überschwefelsäure auf. Die Mengen dieser Oxydationsprodukte hängt von verschiedenen Umständen ab und ist meist viel grösser, als der Menge des durchgegangenen Stromes entspricht. Es ist natürlich klar, dass eine Oxydation an der Flüssigkeitskathode mit dem hier entwickelten äquivalenten Wasserstoff nur in einem ganz losen Zusammenhang stehen kann. Denn angenommen, dass die Reaktion in der Lösung streng dem photochemischen Äquivalenzgesetz entsprechen würde, ist einmal, wegen der allseitigen Zerstreuung und Absorption der entstehenden kurzwelligen Strahlen, keine Übereinstimmung mit dem Faraday-Äquivalent zu erwarten. Ferner aber auch deshalb nicht, weil unter keinem Umstand eine 100%ige Umsetzung nach Gleichung (4) zu erwarten ist. Aus diesem Grunde ist es um so auffallender, dass die Oxydationen in der Lösung, in gewissen Fällen (Kathodenfall über der Lösung), das 15fache des Faradayschen Äquivalentes erreichen.

Um dieses Verhalten zu erklären, glauben wir in der Heranziehung von Kettenreaktionen eine Möglichkeit zu sehen. Es ist eine bekannte Erscheinung, dass unter dem Einfluss ultravioletter Strahlung Wasser in Wasserstoff, Wasserstoffsuperoxyd

und Sauerstoff zerfällt[1]). Es widerspricht nicht, den allerdings noch etwas spärlichen Kenntnissen darüber, sich die photochemische Zersetzung nach der folgenden primären Reaktion vorzustellen

$$H_2O \rightarrow H + OH. \qquad (7)$$

Diese so gebildeten Spaltprodukte sind nun imstande, in der schwefelsauren Lösung eine Reihe von Reaktionen auszulösen, die zur CAROschen und Überschwefelsäure führen:

$$\left.\begin{array}{ll} H_2SO_4 + OH \rightarrow \boldsymbol{H_2SO_5} + H & \\ H + H_2O \rightarrow H_2 + OH \ldots\ldots & \Delta H \simeq 12 \text{ kcal, wenn im Gas-} \\ H + H_2SO_4 \rightarrow H_2 + HSO_4 \text{ [2])} & \text{raum ablaufend} \\ 2\,HSO_4 \rightarrow \boldsymbol{H_2S_2O_8}. & \end{array}\right\} \qquad (8)$$

Es sind noch andere Möglichkeiten vorhanden, da sich aber jede der Oxydationen in den Lösungen nicht übersehen lässt, braucht man diese, im einzelnen hypothetische, Erwägungen nur anzudeuten.

Aber nicht nur Oxydationen werden unter dem Einfluss der Strahlung stattfinden, sondern auch Reduktionen. Diese sind schon wie ersichtlich beim Auftreten von freien Wasserstoffatomen zu erwarten, und es kommt nur auf die Natur des Elektrolyten an, wie er sich gegen die beiden Spaltprodukte des Wassers verhält. Die Reduktionen aber scheinen nicht so leicht zu verlaufen, wie die Oxydationen. Nehmen wir an, Reduktion findet durch den atomaren Wasserstoff statt, so muss das Schicksal des Hydroxyls schliesslich zur Bildung von Wasser und Sauerstoff führen. Dieser müsste dann, nach unserer entwickelten Vorstellung des Elektrodenvorganges der Glimmentladung, in dem Raum über der Flüssigkeit, zu Wasserbildung verwendet werden, so dass also indirekt Reduktion im Gasraum vor sich geht. Es kann ferner Reduktion auch nach der Gleichung

$$2\,OH + O = H_2O + O_2 \qquad (9)$$

erfolgen, wie unten S. 413 noch ausgeführt wird. Prinzipiell wird damit nichts Neues angedeutet.

Es ist allerdings auffallend, dass wir in den bisher untersuchten Fällen von reduzierbaren Stoffen ($Ag^{\cdot}$, $FeCl_3$, $HClO_3$, $HBrO_3$, $HClO_4$, H_2CrO_4, HNO_3 und Fällungen bei der Metallsalzlösung) niemals eine Reduktion gefunden haben, welche über das FARADAY-Äquivalent

---

[1]) β- und γ-Strahlen bilden Wasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd (KERNBAUM, C. r. **148**, 705. 1909). Eine Zersetzung des Wasserdampfes durch ultraviolettes Licht beschreiben: F. FISCHER und BRAEHMER, Physikal. Z. **6**, 576. 1905; Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 958. 1906; A. THIELE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 4914. 1907; A. TIAN, C. r. **151**, 1040. 1911; besonders **152**, 1483. 1911; ferner COEHN und GROTE, NERNST-Festschrift, **1912**, 126. Verhalten des Wassers unter dem Einfluss der Strahlung im SCHUMANN-Violett (um 1300 Å) siehe W. OBOLENSKY (Ann. Physik **39**, 961. 1912). [2]) In dieser Gleichung wirkt atomarer Wasserstoff als Oxydationsmittel. Ein solcher Effekt ist prinzipiell in einem anderen Fall, schon von ETHIER und HABER (Naturw. **18**, 266. 1930) experimentell festgestellt. Allgemeiner ist ein oxydatives Verhalten des atomaren Wasserstoffes gegen Kohlenwasserstoffe vorhanden.

hinausging[1]). Doch kann dieses besondere Verhalten kaum unsere Grundvorstellung erschüttern, wie unten angegeben, lassen sich z. B. $Ag^{\cdot}$-Ionen in einer Lösung bereits mit einem magnetisch abgelenkten Glimmbogen abscheiden, der zwischen zwei Metallelektroden brennt, wo also kein polarer Vorgang in der Lösung möglich ist.

Es wird sich dieser Erscheinungskomplex, wie es aussieht, der allgemeinen Regel unterordnen, dass man viel häufiger photochemische Oxydationsreaktionen beobachten kann als Reduktionen, erstere also viel leichter verlaufen wie letztere.

Die Metalle werden durch das Glimmlicht nicht rein abgeschieden, sondern es bilden sich Oxyde bzw. die Hydroxyde derselben. In der von uns gebrauchten Versuchsanordnung macht die Metallfällung niemals 100% des Faraday-Äquivalentes aus, sondern sie bleibt z. B. bei Silberlösungen um 50% zurück. Da sich nicht Metall ausscheidet, liegt demnach hier eigentlich keine Reduktion vor. Man hat sich das Verhalten z. B. von Silbernitrat oder Kupfersulfat in der Lösung während der Glimmentladung so vorzustellen, dass eine Umladung der negativen Ladung erfolgt, und zwar nach den Gleichungen

$$\left.\begin{array}{ll} & Ag^{\cdot} + NO_3' + OH + H \rightarrow \underbrace{Ag^{\cdot} + OH'}_{AgOH} + NO_3 + H \\ \text{oder} & Cu^{\cdot\cdot} + SO_4'' + 2\,OH + 2\,H \rightarrow Cu(OH)_2 + SO_4 + 2\,H \end{array}\right\} \quad (10)$$

usw. Aus diesen zwei Gleichungen sieht man, dass die Fällung, welche entsteht, unabhängig sein wird, davon, was weiter mit dem nun entladenen Anion geschieht. Tatsächlich findet man auch, dass z. B. Kupfersulfat eine genaue gleiche Stromausbeute gibt, wie Kupfernitrat, wo gleichzeitig eine Reduktion der Salpetersäure vor sich geht. Bei der gewöhnlichen Elektrolyse ist die Stromarbeit ganz wesentlich davon abhängig, was an der Elektrode geschieht, und Kupfernitrat und Kupfersulfat verhalten sich kathodisch, unter gewissen Bedingungen, auch verschieden.

Bleisalzlösungen werden anscheinend schon primär durch die Wirkung des Glimmlichtes teilweise als Bleidioxyd gefällt.

Es ist wesentlich für das ganze hier behandelte Erscheinungsgebiet, dass der Ort, wo die kurzwellige Strahlung entsteht, von der

[1]) Zwar hat Güntherschulze (loc. cit.) in Glimmlicht ähnlichen Entladungen über Metallsalzlösungen, Ausbeuten an Metallhydroxyden erhalten, welche über das Faraday-Äquivalent gehen. Da aber die Zusammensetzung der Niederschläge nicht analysiert worden ist, kann man dafür keine Schlüsse aus den Angaben dieses Autors ziehen.

Flüssigkeitsoberfläche nur um einige Hundertstel (oder noch weniger) Millimeter entfernt ist. Es ist dies wegen der ungemein starken Absorbierbarkeit der Strahlung notwendig, um ihr den Zutritt zur Flüssigkeit möglichst ungeschwächt zu gestatten. J. J. THOMSON[1]) stellte durch eine sehr sinnreiche experimentelle Anordnung fest, dass bei einer Stromstärke von etwa 100 mA die wirksame ultraviolette Strahlung unmittelbar an der Anode entsteht, während an der Oxydkathode die Strahlung bedeutend (um $^1/_3$) schwächer ist. Es ist selbstverständlich klar, nachdem allgemein ultraviolette Strahlung eine Begleiterscheinung der Glimmentladung ist, dass Strahlung im ganzen Bogen auftreten wird (siehe unten S. 418), aber an der Stelle, wo der Bogen auf der Flüssigkeitsoberfläche sitzt, ist der Ort, an dem eine besonders hohe Strahlungskonzentration zu erwarten ist, und die, wegen der geringen Entfernung von der reagierbaren Flüssigkeit, deshalb um so ungeschwächter zur Geltung kommen kann.

II. Anode im Gasraum.

Der Natur nach hat man es bei dieser Anordnung mit einer selbständigen, raumladungsbeschwerten, Entladung zu tun. Das Verhalten einer solchen Anordnung haben bis jetzt F. HABER und A. KLEMENC[2]) ferner COUSINS[3]) beschrieben. Die Oxydationen, die hier in der schwefelsauren Lösung vor sich gehen, sind ganz bedeutend grösser, sie können bis zum 15fachen des FARADAYschen Äquivalenten ansteigen. Der besonders hervorzuhebende Unterschied, dieser Anordnung gegen die, welche wir im vorhergegangenen Abschnitt besprochen haben, liegt in der hohen anzuwendenden Spannung, denn es beträgt der Kathodenfall, wie gemessen worden ist, schon allein etwa 350 Volt[4]).

Da nicht Gegenstand der hier vorgelegten Untersuchung, wollen wir auf die Verhältnisse nur beiläufig eingehen, die sich ergeben, wenn die Anode im Gasraum sich befindet. Es wird natürlich wieder einiges Gewicht darauf zu legen sein, dass wir in dem Raume der Glimmentladung elektromagnetische Strahlung zu erwarten haben, die so kurzwellig sein muss, dass sie von der Lösung absorbiert wird.

---

[1]) J. J. THOMSON, Pr. Cambridge Soc. **14**, 419. 1908. [2]) F. HABER und A. KLEMENC, Z. Elektrochem. **20**, 485. 1914. [3]) COUSINS, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 440. 1929. [4]) HABER und KLEMENC, loc. cit. In einer Arbeit, 10 Jahre später, findet GÜNTHERSCHULZE über den gleichen Elektrolyten 423 Volt. Der Kathodenfall über der Lösung scheint unabhängig von deren Zusammensetzung zu sein (Z. Elektrochem. **30**, 289. 1924).

Zufolge der hohen angelegten Spannung ist eine Ionisierung, die bis zu O^+ und H^+ geht, zu erwarten. Daneben werden sich auch noch andere Ionenarten, O_2^+, H_2^+, H_2O^+, vorfinden[1]).

Die Bildung des polaren dem FARADAYschen Äquivalent entsprechenden Sauerstoffes kann man sich durch Vermittlung aller der verschiedenen positiven Ionen vorstellen, welche mit dem leicht beweglichen Hydroxylion der Lösung zusammentreffen. Der Ort, wo dies erfolgt, wird man wieder knapp über der Flüssigkeitsoberfläche zu suchen haben[2]):

$$2H_2O^+ + 2OH' = 3H_2O + O,$$
$$2O_2^+ + 2OH' = H_2O + O + 2O_2,$$
$$2H_2^+ + 2OH' = 2H_2 + H_2O + O,$$
$$2O^+ + 2OH' = H_2O + O_2 + O.$$

Nehmen wir als Durchschnittswert, der Ionisierungsspannung der hier möglichen Molekelarten, 10 Volt an, so entspricht dies, wenn die Energie elektromagnetisch ausgestrahlt wird, einer Wellenlänge von 1230 Å. Also ist im Kathodenfall das Auftreten stark absorbierbaren Lichtes verständlich und die Reaktionen in der Lösung werden von gleicher Art sein müssen, wie dies in der vorher beschriebenen Anordnung der Fall ist. Es wird hier nicht versucht, eine Erklärung dafür zu gewinnen, warum beim Kathodenfall[3]) die Oxydation so viel bedeutender ist als beim Anodenfall.

Der Grad der chemischen Vorgänge in der flüssigen Phase haben in beiden Fällen, ob sie Kathode (I) oder Anode (II) ist, das gemeinsame Merkmal, abhängig vom Druck zu sein. Nun findet man experimentell beim Studium chemischer Reaktionen in Gasentladungsgebieten, bis zu ziemlich hohen Drucken, dass die Reaktionsgeschwindigkeit vom Drucke unabhängig ist, sondern nur von der

[1]) O^+-Ionen sind von COUSINS im Kathodenfall über verdünnter Schwefelsäure spektroskopisch nachgewiesen. Die Ionisierungsspannung der Reaktion $O = O^+ + e$ beträgt $\Delta H = 480$ kcal. Berechnet man aus diesem Wert und den Gleichungen für die Entropie der Sauerstoffatome den Dissoziationsgrad für 3000° Kelvin, so findet man, dass derselbe nur 10^{-15}% betragen würde, also kann die nachgewiesene Existenz von O^+ ebenfalls photochemischer Einwirkung zugeschrieben werden. [2]) Es scheint, dass in einer Glimmentladung durch die positiven Ionen im Gase selbst keine Ionisation hervorgerufen wird, sondern sie befreien Elektronen erst beim Anprall auf die Kathodenoberfläche. Siehe die Zusammenstellung von O. KLEMPERER, Z. Physik **52**, 650. 1928; M. STEENBECK, Wiss. Ver. Siemens Konz. **8**, 83. 1930; siehe jedoch HUXLEY, Phil. Mag. (7) **5**, 721. 1928. Aus diesem Grunde wäre der angedeutete Vorgang besonders einleuchtend. [3]) Über die Theorie des Kathodenfalls siehe K. T. COMPTON und P. M. MORSE, Physic. Rev. **30**, 305. 1927.

angewendeten Stromstärke abhängt[1]). Man kann daraus Andeutungen erblicken, die erkennen lassen, dass die chemische Reaktion im Gasraum und die in der Flüssigkeit verschiedenen Gesetzmässigkeiten unterliegen und wahrscheinlich deshalb nur lose zusammenhängen werden.

Wir haben oben S. 393 angenommen, dass in der wässerigen Lösung unter dem Einfluss der kurzwelligen Strahlung Kettenreaktionen möglich wären, die uns das grosse Ausmass der chemischen Reaktionen erklären können. Diese Annahme, obwohl nicht direkt auszuschliessen, ist indessen nicht befriedigend. Es ist vielmehr zu erwarten, dass die elektromagnetische Strahlung, welche durch die Rekombination von positiven Ionen und Elektronen entsteht, lediglich für den chemischen Effekt in der Lösung in Betracht kommen wird, und Kettenreaktionen nur von untergeordneter Bedeutung sein werden. Elektromagnetische Strahlung wird in der positiven Säule entstehen, also dem Teil, der unmittelbar über dem Elektrolyten steht, ferner aber, wie schon erwähnt, in dem Raum g.

Obwohl J. J. Thomson in der positiven Säule, schon vor sehr langer Zeit, eine sehr wirksame Strahlung nachgewiesen hat, kann man die von ihm entwickelten theoretischen Ausführungen[2]) über den Rekombinationskoeffizienten nicht mehr als richtig ansehen, trotzdem Rechnungen, die unter Zugrundelegung seiner Überlegungen gemacht wurden, zu plausiblen Ergebnissen führen. Die Wiedervereinigung von positiven Ionen mit freien Elektronen in der Glimmentladung ist Gegenstand sehr zahlreicher Untersuchungen, welche zu ebensolchen verschiedenen Ergebnissen gelangen, und in dem einen Extrem gipfeln können, ein Wiedervereinigungsleuchten sei experimentell nicht zu beobachten. In dankenswerter Weise hat R. Seeliger[3]) die vielfach unübersichtlichen bisherigen Ergebnisse über die Rekombinationsstrahlung zusammengestellt. Die zweifellos unter gewissen Bedingungen zu beobachtende Strahlung ist experimentell und theoretisch doch noch immer eine wenig geklärte Angelegenheit und ein bedeutender Erfolg wird hier die diesbezügliche theoretische Untersuchung von M. Stobbe[4]) sein.

Wir wollen daher den Einfluss von der positiven Säule her auf die Lösung ganz ausser acht lassen und nur annehmen, dass die photochemische Strahlung in dem Raum g allein massgebend sein wird, und Streuung nach aussen nur klein ist.

---

[1]) P. J. Kirkby, Phil. Mag. (6) **7**, 223. 1904; **9**, 175. 1905; **13**, 289. 1907; Pr. Roy. Soc. **85**, 151. 1911. Güntherschulze, Z. Physik **21**, 50. 1924. A. K. Brewer und J. W. Westhaver, J. physical Chem. **33**, 883. 1929; **34**, 159, 554. 1930. E. G. Linder, Physic. Rev. (2) **36**, 1775. 1930. [2]) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) **47**, 337. 1924. [3]) R. Seeliger, Physikal. Z. **30**, 329. 1929. Ferner Mohler, Physic. Rev. Supp. **1**, 216. 1929. Compton und Langmuir, Rev. Mod. Phys. **2**, 191. 1930. H. Webb und D. Sinclair, Physic. Rev. **37**, 182. 1931. [4]) M. Stobbe, Ann. Physik (5) **7**, 678. 1930.

Beträgt die Zahl der durchgesandten Coulomb Cb pro Sekunde, so wird die in dieser Menge entsprechende Zahl der Photonen gegeben sein durch die Zahl, welche den Rekombinationen $H^+ + e \rightarrow H$ entsprechen:

$$\frac{Cb \cdot 3 \cdot 10^9}{4{\cdot}77 \cdot 10^{-10}} = 6{\cdot}4 \cdot 10^{18} \cdot Cb.$$

Diese Photonenzahl, deren Energie (pro 1 Mol gebildeten H gleich 311 kcal), Wellenlänge $\lambda_2 = 910$ Å, Frequenz ν_2 genügend ist, um die Oxydation in der wässerigen Lösung nach Gleichung (8) hervorzurufen, wird nun dadurch vermehrt, dass auch noch Photonen von anderer Frequenz, die durch den gleichen Elementarprozess, aber sekundär entstehen, wirksam sein werden. Diese Zahl beträgt pro Sekunde (Wellenlänge λ_1)[1])

$$Cb \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_2} \cdot 6{\cdot}8 \cdot 10^{18}.$$

Im ganzen also beträgt die in 1 Sekunde emittierte Zahl der wirksamen Photonen

$$Cb \cdot 6{\cdot}8 \cdot 10^{18} \left(1 + \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_2}\right).$$

Diese Gleichung lässt sofort erkennen, wieso der photochemische Einfluss, den, welcher durch das Faraday-Äquivalent bedingt werden könnte, übersteigen kann: es wird die photochemische Reaktion um so mehr das Faraday-Äquivalent übersteigen, je grösser $\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ sein wird.

Bei der Rekombination erhält man ein kontinuierliches Spektrum, welches durch die Gleichung

$$h\nu = \frac{m v^2}{2} + h\nu_n \tag{11}$$

gegeben ist. Fällt das Elektron, dessen variable Geschwindigkeit v ist, gegen das positive Ion, so werden Frequenzen emittiert, die über die Seriengrenze ν_n gehen werden (Grenzkontinuum)[2]). Es ist frag-

[1]) λ_1 ist die Grenzwellenlänge der noch wirksamen Strahlung gegen das langwellige Gebiet. Die der Energie 112 kcal (siehe S. 392) entsprechende Energie der Strahlung ist durch die Wellenlänge $\lambda_1 = 2540$ Å auszudrücken. [2]) Von G. Herzberg zuerst in Emission beobachtet. Es ist dies erst möglich gewesen, als auch in der Gasentladung die Elektroden weggelassen worden sind und „elektrodenlose Ringentladungen“ in Beobachtung standen. Über das kontinuierliche Wasserstoffspektrum: Bohr, Phil. Mag. (6) **26**, 17. 1913. G. Herzberg, Ann. Physik **84**, 565. 1927. Chalonge und Ny Tsi Zé, J. physical Chem. [VII] **1**, 416. 1930.

lich, welcher Serie ν_n entsprechen wird. Beobachten wir diese an der BALMER-Serie, so wird das Linienspektrum der LYMAN-Serie auftreten und das Kontinuum über ν_n nach ultraviolettem Gebiet sich ausdehnen[1]). Berücksichtigen wir das experimentelle Ergebnis (Kathode im Gasraum, Elektrolyt etwa 5 norm. H_2SO_4), wonach wir 160% des nach dem FARADAY-Äquivalent durchgegangenen Stromes aktiven Sauerstoff in der Lösung haben, so ergibt sich, dass ein Kontinuum, welches sich über eine Länge von etwa 540 Å ausdehnt, in diesem Bereich (2540 Å und kleinere Wellenlänge) genügen würde.

Nicht mit der Rekombination in direktem Zusammenhang steht das, über ein sehr weites Wellengebiet sich erstreckende, bei hohen Drucken entstehende, kontinuierliche Wasserstoffspektrum und das Viellinienspektrum, die teilweise wahrscheinlich H_2^+ bzw. H_3^+ angehören. Auch die elektromagnetische Strahlung, die den Umwandlungen dieser Molekelarten entsprechen, wären, da noch im wirksamen Spektralbereich liegend, zu berücksichtigen. Ist dies der Fall, so ist natürlich damit eine weitere Verkleinerung des Wellenbereiches, also der Zahl $\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_2}$, die durch die Rekombination Proton + Elektron bedingt ist, zu erwarten. Es bleibt die Möglichkeit, den chemischen Effekt in der Lösung von gleicher prozentuellen Höhe, durch Heranziehung der genannten zwei sekundären Strahlungen zu ergänzen und zu erweitern.

Bemerkung: Es lässt sich durch eine elementare Überlegung, wie es scheint, zeigen, dass die Elektronen, welche aus der positiven Säule treten, in g eine sehr starke Abbremsung ihrer Geschwindigkeit erfahren müssen. Betrachtet man 1 cm³ des Raumes in g, in welchem die Vereinigung der Elektronen mit den Protonen eintreten muss, so ist diese durch die Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d[H^\cdot]}{dt} = \alpha[H^\cdot][e]$$

gegeben, in welcher $[H^\cdot]$ und $[e]$ die in 1 cm³ vorhandene Zahl der Protonen und Elektronen bedeuten, α ist der sogenannte Rekombinationskoeffizient [cm³ · sec⁻¹]. Die Elektronen treten durch die Würfelfläche ein, und werden durch die Stromdichte i Amp./cm²,

[1]) Über die diesbezüglichen Übergangswahrscheinlichkeiten auf Grund quantenmechanischer Rechnungen, siehe M. STOBBE, loc. cit.

gemessen. Beträgt die Geschwindigkeit der Elektronen v_r, so ist ihre Konzentration

$$[e] = \frac{Cb \cdot 6{\cdot}4 \cdot 10^{18}}{v_r} \cdot \mathrm{cm}^{-2} \cdot \mathrm{sec}^{-1}.$$

Daher

$$-\frac{1}{Cb}\frac{d[H^{\cdot}]}{dt}\frac{1}{l} = 6{\cdot}4 \cdot 10^{18}\frac{a[H^{\cdot}]}{v_r}.$$

$\left|\frac{1}{Cb}\frac{d[H^{\cdot}]}{dt}\right|$ ist aber der Ausdruck für das elektrochemische Äquivalent, die pro Coulomb in der Sekunde pro Zentimeter Weglänge durch die Elektronen in Freiheit gesetzte Menge Wasserstoffatome, denn l hat die Dimension einer Länge. Da sämtlicher, die Grenze Gas—Flüssigkeit durchtretender Strom Wasserstoffatome in Freiheit setzt[1]), ist

$$\left|\frac{1}{l}\right| = \frac{a[H^{\cdot}]}{v_r}$$

die Geschwindigkeit v_r der Elektronen in dem hervorgehobenen Raum beträgt

$$v_r = a[H^{\cdot}]l.$$

Die Schichtdicke, innerhalb welcher der dem Strom äquivalente Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird, kann von der Grössenordnung $l = 10^{-3}$ cm sein. Die Konzentration der Protonen (die wir, relativ zu den Elektronen, uns in Ruhe befindlich denken) in dem Raum g sei gleich der in der Lösung, also von der Ordnung 10^{18}. Der Rekombinationskoeffizient a für Photonen und langsame Elektronen ergibt sich nach M. Stobbe, $a = 10^{-13}$, mithin

$$v_r \simeq 10^{-13} \cdot 10^{18} \cdot 10^{-3} = 10^2\ \mathrm{cm} \cdot \mathrm{sec}^{-1}.$$

Man sieht, dass die Elektronen, die in der positiven Säule noch eine Geschwindigkeit 10^7 cm/sec haben, werden in dem Gebiete der Rekombination sehr langsam sein müssen. Mit Rücksicht auf Gleichung (11) müsste man dann aus diesem Grunde eine Verringerung des Wellenbereiches des Grenzkontinuums erwarten.

Wenn es gestattet ist, diesen Überlegungen eine etwas weitergehende Bedeutung zuzuschreiben, so führt diese zu der Erkenntnis, dass sich bei der Glimmlichtelektrolyse annähernd dieselben Bedingungen von selbst einstellen, wie bei der gewöhnlichen Elektrolyse. In erster rückt die im Gasraum befindliche Elektrode, in unserem Falle also die Kathode, in die unmittelbare Nähe der Flüssigkeits-

[1]) Der experimentelle Beweis dafür ist in der Arbeit Klemenc (loc. cit.) besonders erbracht worden.

oberfläche dadurch, dass sich knapp über ihr eine dichte Raumladungsschicht ausbildet, und diese dann gleichsam die Elektrodenfunktion übernimmt.

Wir möchten diese Ausführungen nicht schliessen, ohne auf einen Punkt hingewiesen zu haben, der für die weitere Forschung auf diesem Gebiete von einiger Bedeutung sein könnte. An den Elektroden bei einer gewöhnlichen Elektrolyse finden Vorgänge statt, die wir im einzelnen nicht übersehen können, da sich dieselben in dem engen Raum der Phasengrenze Elektrode—Elektrolyt abspielen. Legt man die eine Elektrode in den Gasraum, so ist damit der enge Raum ausgedehnt, und alle nun in diesem übersehbaren Vorgänge müssen auch für die an der Phasengrenze Elektrode—Elektrolyt vorwalten. Es werden demnach Elektrodenreaktionen bei der gewöhnlichen Elektrolyse im Zusammenhang mit elektromagnetischen Strahlungsvorgängen stehen können, die jene begleiten.

Zur Charakterisierung der chemischen Vorgänge im Glimmbogen, der über einer wässerigen Lösung, als die eine Elektrode, steht.

Die Glimmentladung im genannten besonderen Fall gibt die Veranlassung zur Entstehung von drei, deutlich voneinander zu trennenden, Vorgängen.

I. Der polare Vorgang. Dieser ist, die an der Phasengrenze Flüssigkeit—Gas dem Faraday-Äquivalent proportionale Stromarbeit. Der Strom wird coulometrisch gemessen, in dessen Stromkreis die Glimmentladung sich befindet. Geschieht nichts im Elektrolyten während der Elektrolyse, dann ist im Fall (1), wo die Kathode sich im Gasraum befindet, der entweichende Wasserstoff gleich dem, welcher sich nach dem Coulometer berechnen lässt. Das gleiche gilt für den Sauerstoff, wenn die Anode [Fall (2)] im Gasraum ist.

Tritt eine Veränderung des Elektrolyten ein, so ist diese im Fall (1) besonders zu beachten. Denn es kann hier ausser der zu erwartenden polaren Reduktion, noch Reduktion durch den apolaren Vorgang und Oxydation ebenfalls durch den apolaren Vorgang auftreten[1]). Es ist natürlich nicht möglich, zu unterscheiden, nach welchem Reduktion eingetreten ist, sicher ist die Oxydation apolar. Analytisch ist nach der Elektrolyse der Elektrolyt entweder unverändert, oder oxydiert (typisch H_2SO_4) oder reduziert (typisch $Fe_2(SO_4)_3$).

[1]) Hat man daher einen bezüglich Reduktion und Oxydation „reversiblen“ Elektrolyten, z. B. eine Ferrisalzlösung, so kann eine Reduktion nur geringfügig sein, da eine Reduktion durch die apolare Oxydation aufgehoben werden kann.

Es kann in der wässerigen Lösung, bei der Reduktion eines „irreversiblen“ Stoffes z. B. $HClO_3$, auch zugleich eine Oxydation eintreten, wenn dabei etwas Wasserstoffsuperoxyd sich bildet. Es ist allgemein ohne weiteres möglich, dass es Stoffe geben wird, die in einer Glimmentladung sich so verhalten, dass ein Teil davon reduziert wird und ein anderer Teil davon Oxydation erfährt.

Nur die Reduktion kann mit dem polaren Vorgang in Zusammenhang gebracht werden. Das Mass für den polaren Vorgang (der Reduktion) ist die Differenz, coulometrisch berechneter Wasserstoff zu experimentell bei der Elektrolyse gefundenen, wenn von diesem letzteren der Wasserstoff abgezogen wird, der sich nach dem apolaren Vorgang a) ergibt.

Im Fall (2) liegt die Sache prinzipiell gleich, aber insofern einfacher, als hier kaum je im Elektrolyten eine Reduktion zu beobachten sein dürfte.

II. Der apolare Vorgang. Zwei Vorgänge sind es nun, in welchen sich dieser zerlegen lässt und die immer auftreten, unabhängig von der Ladung, welche die flüssige Elektrode besitzt.

a) Der apolare Vorgang im Gasraum. Unter dem Einfluss der Spannungen erlangen die elektrisch geladenen Träger der Glimmentladung hohe Geschwindigkeiten, wonach primär eine Spaltung des Wasserdampfes erfolgt, die auch sekundär (photochemisch) möglich wird. Das Ausmass dieses apolaren Vorganges ist durch den Knallgasfaktor bestimmt.

b) Der apolare Vorgang in der Lösung. Durch die in der Lösung absorbierte Strahlung der Glimmentladung entstehen in ersterer chemische Vorgänge, und zwar vor allem Oxydationen und Reduktionen. Ist die Kathode im Gasraum, so ist der apolare Vorgang durch die in der Lösung beobachtete Oxydation angezeigt. Das Ausmass der Oxydation ist durch die Angabe des gesamtaktiven Sauerstoffes in der Lösung bestimmt bzw. den Oxydationsfaktor.

Ist die Anode im Gasraum, Fall 2, so zeigt sich der apolare Effekt durch eine, über das FARADAY-Äquivalent hinausgehende, Oxydation in der Elektrolytlösung aus.

Experimentelles.

Die Untersuchungen bewegten sich nach den gleichen Prinzipien, die bereits angegeben worden sind[1]). Im einzelnen sind selbstverständlich Änderungen vorgenommen worden. Die Versuche sind nicht

[1]) KLEMENC, loc. cit.

streng reproduzierbar. Wir haben dies zum Teil der unregelmässigen Arbeit beim Abpumpen des Gases zuzuschreiben. Durch eine regelmässiger arbeitende automatische TÖPLER-Pumpe[1]) sind daher von dieser Seite kommende Störungen zu vermeiden. Aus diesem Grunde ist eine solche in den Versuchen verwendet worden.

Die Analyse. Befindet sich die Kathode im Gasraum, und ist der Elektrolyt eine oxydierbare Lösung, so wird die Gasanalyse ausgeführt, indem man zuerst in einer DENNIS-Pipette das Knallgas bestimmt, die Volumabnahme wäre a. Dann wird in dem Gas (im JÄGERschen Röhrchen) der Wasserstoff bestimmt $= b$ cm³. Es bleibt immer ein kleiner Gasrest $= d$ (Stickstoff) zurück, welcher von der, nicht vollständig zu entfernenden, Luft in den Apparatenteilen stammt.

Es ist die Menge Sauerstoff, die sich apolar im Gas gebildet hat, $\frac{a}{3} - \frac{d}{4}$, und entsprechende Menge Wasserstoff $= \frac{2}{3}a - \frac{d}{2}$. Ist h_c diejenige Wasserstoffmenge, die sich coulometrisch während der Elektrolyse gebildet haben muss, so beträgt die Wasserstoffmenge, die gesamt im System apolar entstanden ist, $(b - h_c) + \frac{2}{3}a$. Die Menge Knallgas ist dann

$$3\left(\frac{b-h_c}{2} + \frac{a}{3}\right).$$

Als Knallgasfaktor bezeichnen wir die Grösse

$$3\left(\frac{\frac{b-h_c}{2} + \frac{a}{3}}{\text{Coulomb}}\right)1000.$$

Es beträgt die Menge des in der Lösung gebundenen Sauerstoffes

$$\frac{b-h_c}{2} + \frac{a}{3} - \frac{a}{3} + \frac{d}{4} = \frac{2b - 2h_c + d}{4}.$$

Als Oxydationsfaktor bezeichnen wir die Grösse:

$$\left(\frac{\frac{2b - h_c + d}{4}}{\text{Coulomb}}\right)1000.$$

Die Abhängigkeit der Oxydation im Elektrolyten vom Druck und der Stromdichte.

Es ist einleitend die Bemerkung gemacht worden, S. 390, dass das Oxydationsausmass in der verdünnten schwefelsauren Lösung, dem Druck p^5 und der Stromdichte n^3, umgekehrt proportional sein muss. Eine Bestätigung dafür liefert uns das Experiment nur ganz qualitativ. In der schon genannten Arbeit[2]) ist auf einen diesbezüglichen Zusammenhang bereits hingewiesen worden. Es sollen nun hier einige Zahlen angegeben werden. Um genau zu vergleichen ist eine

[1]) STOCK, Z. Elektrochem. 33, 35. 1927. [2]) KLEMENC, loc. cit.

7 norm. H_2SO_4-Lösung genommen worden und es wurden mit derselben zuerst bei normalen Bedingungen mehrere Versuche gemacht. Volumina stets: 0°, 760 mm *Hg*.

1. Es wird angenommen, dass der Druck im Gefäss durch die Temperatur des Kühlwassers (8 bis 10° C) definiert sei. Dies entspräche einem Druck von 8 bis 9 mm *Hg*.

Oben ist hingewiesen worden, dass das FARADAY-Äquivalent kein Mass für den Grad der chemischen apolaren Wirkung im Elektrolyten sein kann. Nichtsdestoweniger werden wir im folgenden doch dieselbe als einzige zu Vergleichszwecken heranziehbare Grösse verwenden müssen. Da die Menge, die nach dem FARADAY-Äquivalent ausgeschieden wird, proportional dem Produkte Stromstärke × Zeit ist, stellen die Grössen, welche durch das Äquivalent gemessen werden, die durch die Glimmentladung, pro Stromeinheit und Zeiteinheit, hervorgerufene chemische Änderung im System dar.

1. 7 norm. H_2SO_4, Stromstärke 200 Milliamp. (mA), Spannung etwa 80 Volt.

Coulomb aufgew.	cm^3 gesamtaktiver Sauerstoff	H_2 macht Proz. des FARADAY-Äquivalentes
238	7·7	155
588	16·5	148
728	20·3	148
741	20·7	148

2. 7 norm. H_2SO_4.

Coulomb aufgew.	cm^3 gesamtaktiver Sauerstoff	H_2 macht Proz. des FARADAY-Äquivalentes	Stromstärke mA
370	10·2	147	125
718	18·3	144	125
314	6·1	133	300
810	14·7	131	300

3. 7 norm. H_2SO_4, Stromstärke 200 Milliamp., Klemmenspannung etwa 80 Volt. Der Druck des Wasserdampfes in dem System ist durch das wärmere Kühlwasser erhöht worden. Es war jetzt p_{H_2O} etwa 30 mm *Hg*.

Coulomb aufgew.	cm^3 gesamtaktiver Sauerstoff	H_2 macht Proz. des FARADAY-Äquivalentes
429	9·3	137
782	15·8	134

Wie man sieht, tritt der durch die Proportionalitätsgleichung erwartete Effekt qualitativ bezüglich der Parameter p und n ein. Der Einfluss der Änderungen von p und n muss in dem behandelten System jedoch klein aus folgendem Grunde sein. Der angewendeten Stromleistung entspricht eine Verdampfung von 10^{-3} Mol Wasser/sec. Berücksichtigt man die Messungen der Temperatur auf der Anodenseite, in einer mit Oxydelektroden betriebenen Glimmentladung, die von GEIGER[1]) ausgeführt worden sind, so gibt eine sehr vorsichtige (sicher zu niedrige) Schätzung, dass im stationären Zustande, im Bogen Überdrucke von der Grössenordnung von mindestens 1 Atm. vorkömmen können. Es ist daher verständlich, dass eine Druckänderung von 10 mm Hg in der äusseren Atmosphäre der Entladung nur dann einen Einfluss haben kann, wenn die Druckabhängigkeit sehr gross ist, wie dies ja tatsächlich der Fall ist. Da weiteres p mit n im betrachteten System zusammenhängt (je grösser die Stromleistung um so grösser der Druck), ist auch bezüglich des Einflusses einer Änderung von n auf den Oxydationsgrad dasselbe zu sagen.

Der apolare Vorgang im Gasraum.

Die in der Ausführung (S. 402) angegebenen drei voneinander zu unterscheidenden Vorgänge in der Glimmentladung hängen anscheinend nur indirekt zusammen.

So lässt sich dies für den apolaren Vorgang im Gase (a) ziemlich deutlich sehen, wenn man also den Knallgasfaktor in Versuchen vergleicht, bei welchen der Elektrolyt verschieden ist. In der folgenden Tabelle ist eine solche Zusammenstellung gemacht.

Lösung	Molarität	cm³ gesamtaktiver Sauerstoff in der Lösung	cm³ Sauerstoff im Gas	cm³ Wasserstoff apolar	cm³ Wasserstoff polar	Knallgas faktor
H_2SO_4	1	18·0	11·2	58·4	39·7	256
H_2SO_4	1	14·8	31·9	93·3	61·5	264
H_3PO_4 . . .	1	5·3	18·9	48·3	34·7	243
H_3PO_4 . . .	1	6·0	24·3	60·7	40·7	260
H_2CrO_4 . . .	1	—	32·6	65·2	5·3	290
H_2CrO_4 . . .	1	—	28·7	57·5	4·2	285
$HClO_4$	1	—	24·4	48·7	25·6	258
$HClO_4$	1	—	24·4	48·9	26·6	257

[1]) GEIGER, Ann. Physik 22, 973. 1907.

Man sieht, dass sich der Knallgasfaktor, bei Verwendung von vier verschiedenen Elektrolytlösungen gleicher Molarität, nur innerhalb der Versuchsfehler ändert. Die Änderungen, welche dabei, gleichzeitig mit dem apolaren Vorgang der Knallgasbildung, im Elektrolyten vor sich gehen, sind in den vier Elektrolytlösungen sehr stark verschieden. In der Schwefelsäure- und in der Phosphorsäurelösung tritt eine Oxydation ein, wie dies die Zahlen in der dritten Vertikalreihe angeben. Bei der Schwefelsäure ist die Oxydation natürlich ganz bedeutend grösser als bei der Phosphorsäure. Bei der Chromsäure findet überhaupt keine Oxydation der Lösung statt, sondern eine Reduktion, genau so, wie auch bei der Perchlorsäure, wie noch unten gezeigt wird.

Gleichgültig, ob ein sekundärer polarer Vorgang eintritt oder nicht, der Knallgasfaktor bleibt davon unabhängig. Es ist dann natürlich auch verständlich, dass im Fall ein sekundärer polarer Vorgang eintritt, die Natur desselben auf die Grösse des Faktors keinen Einfluss haben kann. Diese Zahlen sollen nur zeigen, dass unter gewissen Bedingungen der apolare Vorgang nach (a) unabhängig sein kann vom apolaren Vorgang nach (b). Allgemein aber scheint eine Abhängigkeit vorhanden zu sein, die bald stärker, bald schwächer zum Ausdruck kommt; und zwar findet man dies dahin, dass mit stark zunehmendem Ausmass der Oxydation in der Lösung auch der Knallgasfaktor in gleicher Richtung zunimmt.

Da also die Zersetzung des Wasserdampfes lediglich im Gasraum vor sich geht, wird es zu erwarten sein, dass der Grad derselben auch vom Wasserdampfdruck abhängen wird. In den folgenden Tabellen wären einige Experimente anzuführen, welche das Gesagte zahlenmässig zum Ausdruck bringen.

Lösung und Molarität	p_{H_2O} mm *Hg* bei etwa 10° C	cm^3 gesamtaktiver Sauerstoff in der Lösung	cm^3 Sauerstoff im Gas	cm^3 Wasserstoff		Knallgasfaktor
				apolar	polar	
H_2SO_4 1	8	8·0	20·1	56·1	34·2	286
H_2SO_4 1/2	9	1·5	22·8	48·5	39·9	212
H_3PO_4 5	6	3·2	17·0	40·0	42·4	165
H_3PO_4 5		3·0	19·8	45·6	46·1	172
H_3PO_4 1	9	6·3	17·7	48·0	33·7	248

Es ist also die Zersetzung des Wasserdampfes um so grösser, je grösser seine Dichte ist, wobei angenommen wird, dass die anderen Bedingungen der Entladung sich nicht ändern.

Es ist auffallend, dass der Knallgasfaktor von der Bogenlänge unabhängig ist, wie die folgende Tabelle zum Ausdruck bringt.

Lösung	Molarität	Bogenlänge mm	Knallgas-faktor
Schwefelsäure	2	15	311
"	2	9	326
"	2	6	287
"	2	18	292
Phosphorsäure	1	14	271
"	1	7	263

Aus diesen Zahlen werden wir wohl schliessen dürfen, dass es stets nur eine Stelle in der Bogenbildung ist, welche für die Knallgasentwicklung massgebend sein dürfte. Wir müssen es hier offen lassen, welcher Teil des Bogens, ob der Kathodenfall oder der Anodenfall über der Flüssigkeitsoberfläche oder ein anderer Teil des Bogens dafür in Betracht kommen wird[1]).

Von ganz besonderem Einfluss auf die Grösse des Knallgasfaktors ist die Art der Entladung. Unter einer normalen Entladung verstehen wir die, welche unter gleichbleibender Heizung der Oxydelektrode und gleicher Formierung (Spannung 10 Volt, Heizstrom 5 Amp.) sich ergibt. Zuweilen ist es möglich, wenn die Pumpgeschwindigkeit besonders günstig gemacht wurde, eine Entladung zu erhalten, welche nur von einem Punkte büschelförmig ausgeht. Diese „gestörte" Entladung aber tritt nur zeitweilig ein, so dass sie nicht ständig über die ganze Elektrolysendauer aufrecht zu erhalten ist. Eine dritte Art der Entladung endlich ist es möglich dadurch herzustellen, dass man die Heizung der Oxydelektrode stark herabsetzt, die Entladung also gleichsam zu einer selbständigen macht. In der Tabelle sind einige experimentelle Daten angeführt. In allen Fällen war die Stromstärke 175 Milliamp.

Aus den Zahlen sieht man, dass für den Knallgasfaktor ganz besonders der Grad der Elektronenemission an der Kathode massgebend ist und man wird deshalb nicht sehr fehlgehen, wenn man ihnen allein primär die Fähigkeit das Wasser zu spalten zuschreibt.

Ein Einfluss von der glühenden Oxydelektrode ist ganz zu vernachlässigen, wie in besonderen Versuchen ermittelt worden ist.

[1]) Auch bei anderen chemischen Reaktionen, die durch elektrische Gleichstromentladungen zwischen Metallelektroden hervorgerufen werden, spielt die Bogenlänge keine Rolle (E. G. Linder, Physic. Rev. (2) **36**, 1381. 1930).

Lösung	Entladung	Knallgasfaktor
Schwefelsäure .	normal	236
„ .	„selbständig“	174
Phosphorsäure .	normal	271
„ .	„gestört“	227
„ .	„	239
Perchlorsäure . .	normal	257
„ . .	„gestört“	232
„ . .	„selbständig“	137

Die Reduktionserscheinungen.

Wie schon einleitend hervorgehoben worden ist, kommt den Reduktionen im Glimmbogen auch deshalb erhöhte Bedeutung zu, weil sie uns eindeutig Aufschluss über die Rolle des Metalls geben, welches bei einer gewöhnlichen Elektrolyse als Kathode dient.

Wir besprechen der Reihe nach die Stoffe, welche wir untersucht haben und die sämtlich in der Glimmentladung reduziert werden.

1. Kaliumchlorat $KClO_3$. Es kamen $^1/_6$ mol. Lösungen zur Verwendung. Die Stromstärke betrug 0·2 Amp., die angelegte Spannung etwa 200 Volt. Bei möglichster Beachtung eines gleichmässigen Elektrolysenstromes und einer konstanten Pumpgeschwindigkeit konnten doch nicht ganz streng reproduzierbare Werte erhalten werden. Es resultiert für die angegebene Konzentration ein Wasserstoffverbrauch von etwa 13 % des coulometrisch errechneten Wertes. Die frisch elektrolysierte Lösung zeigte ganz schwachen Chlorkalkgeruch, doch liess sich mit Jodkalium kein freies Chlor nachweisen.

In einem Falle wurde die Chloräquivalenz in der Lösung quantitativ bestimmt und ungefähr übereinstimmend mit der aufgewendeten Coulombzahl gefunden. Nach diesem Befunde führt die Reduktion des Kaliumchlorates in neutraler Lösung durch das Glimmlicht direkt zu Chlorid.

Säuert man die Chloratlösung an, so wird die Reduktion ausserordentlich verstärkt. Die Versuchsergebnisse schwanken sehr stark, dies scheint jedoch immer der Fall zu sein, wenn der Elektrolyt verschiedene Stoffe gelöst enthält. Das Mittel des Wasserstoffverbrauches ist etwa 90 %.

Ausgehend von der Annahme, einer möglichen Bildung, intermediären Metallphase, während der Elektrolyse, wurde der Einfluss überprüft, den Metallsalze auf den Grad der Reduktion ausüben. In allen Fällen gelangte eine Lösung von 4 g Kaliumchlorat und 0·8 g Schwefelsäure in 200 cm³ Wasser zur Elektrolyse, der

Lösung	aufgew. Coulomb	cm³ Wasserstoff gef.	ber.	Verbrauch an H_2 in Proz.
$^1/_6$ molar $KClO_3$	444	45	52	13
	512	53	59	11
	647	66	75	12
	511	51	59	15
	494	50	57	13
$^1/_6$ molar $KClO_3$	563	4	65	94
$^1/_{12}$ normal H_2SO_4	383	7	45	84
	601	9	70	86
	512	2	60	96

ausserdem noch soviel Kupfersulfat bzw. Magnesiumsulfat zugefügt wurde, dass die Molarität des Salzes $^1/_8$ betrug. Ein gewisser Einfluss scheint nun tatsächlich dem Kupfersulfat zuzukommen, und zwar im Sinne einer Herabsetzung des Wasserstoffverbrauches. Dagegen ist eine Änderung der Reduktion durch Magnesiumsulfat nicht feststellbar[1]).

Die Reduktion des Chlorates, unter den Bedingungen der gewöhnlichen Elektrolyse, ist von zahlreichen Forschern behandelt worden. OETTEL[2]) findet, dass Chlorat in alkalischer Lösung nicht reduziert wird, wohl aber in saurer Lösung. Da bei der Elektrolyse an Platinelektroden die Kathodenflüssigkeit alkalisch reagiert, so tritt bei gewöhnlicher Temperatur, in neutraler Lösung, keine Reduktion ein, wohl aber bei 73°, im Ausmasse von 2%. Wie erwähnt, tritt diese Alkalisierung auch an der Gaskathode auf, allerdings vermutlich aus anderen Ursachen. Ebensowenig wie OETTEL bemerkt WINTELER[3]) eine Chloratreduktion zwischen Platinelektroden in neutraler Lösung. WEIGERT[4]) bemerkt im Rahmen seiner eingehenden Studien über Depolarisatoren, dass Kaliumchlorat bzw. die Chlorsäure als sehr langsam wirkendes Oxydationsmittel reagiert, als Depolarisator ist es schon wegen seiner ziemlich unkontrollierbaren Reaktionsverhältnisse nicht brauchbar. FÖRSTER[5]) führt an, dass die Reduktion von Chlorat in alkalischer bzw. neutraler Lösung an Kathoden von Platin, Blei, Kupfer, Nickel, Zink, kaum merkbar wird. Dagegen tritt an Kathoden aus Eisen, weniger stark an Kobaltelektroden, eine bedeutende Reduktion ein. Auf Arbeiten von BROCHET[6]) und solche von BANCROFT und BURROWS[7]) sei noch hingewiesen.

2. Kaliumbromat $KBrO_3$. Wie zu erwarten, ist die Reduktion des Bromates sehr stark und schon in neutraler Lösung ungefähr so gross wie die des angesäuerten Chlorates. Freies Brom konnte nicht

1) Wie S. 416 angegeben, werden in einer angesäuerten Kupfersulfatlösung nur etwa 3% unter den gleichen Bedingungen zur Reduktion verwendet. 2) OETTEL, Z. Elektrochem. **1**, 359. 1895. 3) WINTELER, Z. Elektrochem. **6**, 636. 1900. 4) WEIGERT, Z. physikal. Ch. **60**, 531. 1907. 5) FÖRSTER, Z. Elektrochem. **4**, 386. 1897/98. 6) BROCHET, Z. Elektrochem. **9**, 160. 1903. 7) BANCROFT und BURROWS, Trans. Am. electrochem. Soc. **1**, 65. 1901.

nachgewiesen werden. Die Stromstärke betrug 0·2 Amp., die Spannung etwa 200 Volt.

Lösung	aufgew. Coulomb	cm³ Wasserstoff gef.	cm³ Wasserstoff ber.	Verbrauch an H_2 in Proz.
$KBrO_3$, 0·16 molar	466	6	54	89
	350	4	41	90
	617	7	72	90
H_2CrO_4 1 molar	337	5	39	87
	302	4	33	88
	283	4	33	87

3. Chromsäure H_2CrO_4. Auch hier tritt fast völlige Reduktion zu Chromisalzen (?) ein. Das Reduktionsprodukt ist nach Morges[1]) bei der gewöhnlichen Elektrolyse Chromichromat. Welcher Körper sich bei der Reduktion im Glimmbogen gebildet hat, haben wir nicht untersucht.

4. Perchlorsäure $HClO_4$. Über die elektrolytische Reduktion der Perchlorsäure liegen anscheinend keine leicht zugänglichen Literaturangaben vor. Wir haben deshalb einige diesbezügliche Versuche bei Zimmertemperatur gemacht.

Perchlorsäure wurde in den angegebenen Konzentrationen einmal an Platinkathoden, dann an Kupferkathoden (vor der Elektrolyse elektrolytisch verkupfert) elektrolysiert. Jedesmal war über der Kathode ein Gasvolumeter angebracht, in welchem sofort die entwickelte Wasserstoffmenge gemessen werden konnte. Die Stromdichte an der Kathode betrug durchschnittlich 40 Milliamp. pro Quadratzentimeter. Im selben Stromkreis befand sich noch ein Kupfercoulometer.

Wie nachstehende Zusammenstellung zeigt, tritt unter den angegebenen Versuchsbedingungen keine Reduktion der Perchlorsäure ein.

Lösung	H_2 ber.	H_2 gef.	
1/3 molar	67	67	Platin-Kathode
2 „	69	68	Platin-Kathode
2 „	67	67	Kupfer-Kathode

Es tritt hingegen im Glimmlichtbogen eine sehr deutliche Reduktion der Perchlorsäure ein. Der Reduktionsgrad ist von der

[1]) Morges, C. r. 87, 15. 1878.

Konzentration abhängig, wie der nachstehenden Tabelle zu entnehmen ist.

	Lösung	aufgew. Coulomb	cm³ Wasserstoff		Verbrauch an H_2 in Proz.
			gef.	ber.	
I	1/3 molar	760	81	88	8
	1/3 „	687	73	78	9
	1 „	909	87	106	18
	1 „	601	56	70	20
	2 „	1181	90	137	35
	2 „	999	76	116	34
II	2 molar	844	66	98	33
	gleiche Lösung	887	60	103	42
	„	1037	65	120	46
	„	1183	68	137	50
	frische 2 molare Lösung	998	76	116	34

In den Versuchen I dieser Tabelle wurde nach jeder Elektrolyse der Elektrolyt neu hergestellt. Stromstärke etwa 100 bis 200 Milliamp.

Wird jedoch die Elektrolytflüssigkeit nicht vor jedem Versuch erneuert, sondern verwendet man sie knapp hintereinander, so steigt der Reduktionsgrad ganz beträchtlich, wie die in der Reihe II angeführten Versuchsdaten angeben.

Dieses Verhalten führt uns zu der Erkenntnis, dass die Reduktion der schwer reduzierbaren Perchlorsäure im Glimmlicht stufenweise vor sich gehen muss, und zwar wird sich wahrscheinlich zuerst Chlorsäure bilden, welche dann weiter sehr leicht bis zur Salzsäure reduziert wird.

Der Reduktionsgrad erweist sich gegenüber einer Änderung der Bogenspannung als unabhängig davon.

Konstante Stromstärke, aber verschiedene Stromdichte ändert die Ausbeute wie man dies in der Zusammenstellung sieht:

	Durchmesser (mm) der Oxydelektrode	aufgew. Coulomb	Verbrauch an H_2 in Proz.	
$HClO_4$ 2 molar	8	1006	40	(1)
	5	999	34	(2)

Diese Abhängigkeit ist aus der oben angegebenen Relation zu erwarten. Im Fall (1) ist die Elektronenstromdichte $n_1 < n_2$, im Fall (2)

ganz entsprechend muss dann $C_1 > C_2$ das experimentelle Ergebnis anzeigen.

In allen diesen Versuchen an der Perchlorsäure ist die Länge des Bogens (innerhalb der kleinen Veränderungsmöglichkeit) für das Ausmass der Reduktion nicht bestimmend.

Wenn wir annehmen, die Reduktion erfolge nach der Gleichung

$$2\,OH_{\text{Gas}} + O_{\text{Gas}} = H_2O_{\text{Gas}} + O_{2\,\text{Gas}},$$

deren positive Wärmetönung $\Delta H = -129$ kcal beträgt, so findet man leicht, nach der thermodynamischen Gleichung $F = H - TS$, den Gleichgewichtsdruck p_0 für den Sauerstoff bei 25° C:

$$p_0 = 10^{-91} \frac{p_{H_2O} \cdot p_{O_2}}{p^2_{OH}}.$$

Es ist ganz sicher, dass der Sauerstoffdruck der gelösten Perchlorsäure wesentlich über dem in der Gleichung zum Ausdruck gebrachten liegen wird, und deshalb die Reduktion erfolgen kann.

Wir stellen nun das kathodische Verhalten der Stoffe bei gewöhnlicher Elektrolyse und das im Glimmlicht zusammen.

Elektrolyt	Elektrolyse	Glimmlicht	Bemerkung
KNO_3	NH_3, NH_2OH	Reduktion zu HNO_2, NO und N_2O	alkalische Lösung
$Fe_2(SO_4)_3$	Reduktion leicht	Reduktion schwer	schwefelsaure Lösung
$KClO_3$	Keine, oder nur sehr schwache Reduktion. An Eisenelektroden Reduktion stärker	Reduktion 12%	Lösung neutral
		Reduktion 90%	Lösung sauer
$KBrO_3$	Reduktion an Platin[1]) leicht	Reduktion 90%	Lösung neutral oder sauer
H_2CrO_4	Reduktion zu $Cr_2(CrO_4)_3$?	Reduktion 88%	
$HClO_4$	Keine Reduktion	Reduktion verläuft stufenweise, bis zu 40%	*Cu*, *Pt*-Elektroden

Das Verhalten einiger Metallsalzlösungen in der Glimmentladung.

Einleitendes. Es hat bereits GUBKIN[2]) durch Gasentladungen gegen eine Flüssigkeitsoberfläche festgestellt, dass es möglich ist, durch diese Metalle wie Silber und Platin aus ihren Salzlösungen ab-

[1]) Nach eigenen Versuchen. Bei einer Stromdichte von 0·033 Amp./cm² wird eine 0·16 mol. $KBrO_3$-Lösung bei Zimmertemperatur an glattem Platin zu 80% reduziert. [2]) GUBKIN, Pogg. Ann. Physik 33, 114. 1887.

zuscheiden, die weniger edlen Metalle werden entweder gar nicht oder als Oxyde gefällt. Mit der Metallausscheidung beschäftigt sich dann nur noch GÜNTHERSCHULZE[1]), der im wesentlichen die qualitativen Ergebnisse von GUBKIN bestätigt. Die Angaben beider Autoren sind qualitativ, die Natur der Niederschläge ist nicht untersucht worden.

Wir wollten uns nicht mit einer qualitativen Angabe der Niederschläge zufrieden geben, welche sich bei den gewählten Versuchsbedingungen[2]) bilden, sondern wir haben sie näher analysiert und dabei ihre ziemlich komplexe Zusammensetzung festgestellt.

Die Vorrichtung, welche wir verwendeten, ist in Fig. 2 dargestellt. Sie besteht aus einem Kathodenteil *K* und einem Anodenteil *A*. Der erstere ist ein aufrecht

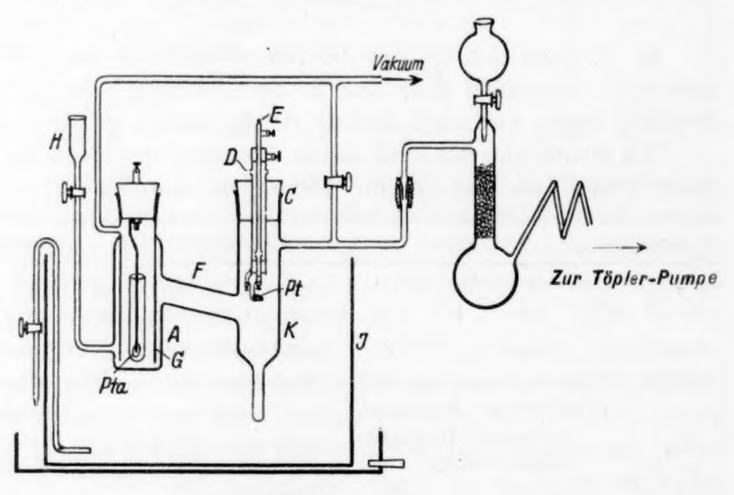


Fig. 2.

stehender Zylinder, dem im oberen Ende der Stahlschliff *C* eingepasst ist. Dieser wird durch ein Metallrohr *D* durchsetzt, mit welchem mittels eines Gummistopfens das Messingröhrchen *E* isoliert eingefügt ist. Durch dieses wird von oben Kühlwasser durchgeschickt, welches das Röhrchen *E* durch die am unteren Ende angebrachten Öffnungen verlässt, und nun den Zwischenraum von *D* und *E* durchfliesst. Sowohl *D* wie *E* tragen am unteren Ende Klemmschrauben, welche die mit Calciumoxyd formierten Platindrahtelektroden *Pt* aufzunehmen haben. Das Kathodengefäss verjüngt sich nach unten in ein Glasrohr, welches das völlige Absaugen des Niederschlages erleichtert. Der Anodenraum steht mit dem Kathodenraum durch ein längeres, schräg geneigtes, Rohr *F* in Verbindung, welche das Über-

[1]) GÜNTHERSCHULZE, Z. Elektrochem. **31**, 187. 1925. [2]) Diese sind von denen, welche GUBKIN oder GÜNTHERSCHULZE verwendet haben, verschieden.

treten des Niederschlages in die Flüssigkeit des Anodenteiles verhindert. Auch in den Zylinder *A* ist ein Stahlstopfen eingeschliffen, der oben eine Klemmschraube und unten die Platinanode *Pta* trägt, welche in einem Diaphragma aus PUKALL-scher Masse hineinreicht. Der Anodengasraum ist vom Kathodengas durch den fast bis zum Gefässboden reichenden Zylinder *G* abgeschlossen. Das Trichterrohr *H* dient zur Einfüllung des Elektrolyten sowie zur Regulierung des Flüssigkeitsniveaus während der Elektrolyse. Sowohl von *K* wie auch von *A* führen Glasrohre zur Wasserstrahlpumpe, der Gasdruck kann in einem Quecksilbermanometer abgelesen werden. Anoden- und Kathodenraum können durch den Hahn *K* voneinander abgetrennt werden. Hinter den Anodenraum kann ein *U*-Rohr mit Glaswolle und Anilin geschaltet werden, um das anodisch gebildete Ozon, welches das Quecksilber des Manometers sowie eventuelle Gummischläuche stark angreift, abzufangen. Das ganze Elektrolysengefäss steht in einem Glastrog *J*, der von Wasserleitungswasser durchflossen wird und so die ungefähre Konstanz der Elektrolysentemperatur verbürgt.

Die weitere Anordnung ist prinzipiell gleich der, welche in der Arbeit[1]) angegeben ist. Die Niederschläge werden am Ende des Versuches mittels eines Saughebers aus dem Gefäss *A* herausgenommen und am Filter bis zum Verschwinden der Anionenreaktion gewaschen und über Phosphorpentoxyd im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es kann betont werden, dass die Zusammensetzung der Niederschläge bei sonst gleichen Versuchsbedingungen nur innerhalb gewisser Grenzen einheitlich ist. Wir wollen hier nicht darauf eingehen, inwieweit die Niederschläge Gemische von bestimmten Verbindungen sein könnten. Jedenfalls kann von einer reinen Metallfällung in keinem der von uns untersuchten Lösungen die Rede sein. Metalle entstehen höchstens in ganz untergeordneter Menge.

Die Fällungen entstehen immer an der Stelle, wo der Bogen aufsitzt. Allgemein ist zu beobachten gewesen, dass die Niederschläge (zum grossen Teil Oxyde oder Hydroxyde) im Augenblick der Entstehung ein anderes Aussehen haben, wie nach einiger Zeit, wenn sie von der Entstehungsstelle zu Boden sinken. Ferner hängt scheinbar die Natur der Fällung von dem Anion ab. Bei Kupferacetat bildet sich etwas rein metallisches Kupfer, aus einer Lösung von Cuprokaliumcyanid wird nichts gefällt usw.

1. Kupfersulfat. An der Gaskathode scheiden sich apfelgrüne Lamellen mit perlmutterartigem Glanz ab. Die grösseren Niederschlagshäute, die sich an der Stelle, wo der Bogen aufsitzt, bilden, reissen explosionsartig auseinander. Die Stücke sinken nun zu Boden und an ihrer Stelle bildet sich ein neuer Niederschlag. Durch die kleinen Explosionen wird der Elektrolyt von selbst durchgerührt. Die

[1]) KLEMENC, loc. cit.

gebildeten grünen Lamellen färben sich am Boden des Gefässes allmählich gelb bis bräunlich. Bleibt eine Niederschlagshaut zu lange unter der Einwirkung des Bogens, was gegen Ende des Versuches mitunter vorkommt, so färbt sie sich schwarz. Doch können diese dunklen Teile im abgesaugten Niederschlag nicht mehr gefunden werden. Nach der Trocknung ist der Niederschlag stark hygroskopisch und grünlichgelb gefärbt. Der Kupfergehalt wurde in salpetersaurer Lösung durch Elektrolyse und die Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. In einem Teil wurde der Verbrauch an Permanganat in schwefelsaurer Lösung gemessen. Das Wasser wurde durch Erhitzen der Probe auf 260° bestimmt.

Man findet die folgende Zusammensetzung des Niederschlages:

Lösung	*Cu*-Gehalt der Fällung in Proz.	Cu^{I} in Proz.	SO_4 in Proz.	H_2O in Proz.	O_2 in Proz.
0·4 molar $CuSO_4 . 5\,H_2O$	50·2	7·5	24·7	17·0	8·1
	51·3	8·8	23·5	—	—
0·3 molar $CuSO_4 . 5\,H_2O$	50·1	7·8	23·2	17·7	9·0

Auffallend ist der Permanganatverbrauch, den wir dem Gehalt des Niederschlages an Cuproverbindungen zuschreiben möchten. Da die möglichen Oxydationsprodukte, wie Wasserstoffsuperoxyd, Carosche Säure usw. unter den Arbeitsbedingungen kaum in Frage kommen. Vielleicht kann man die Existenz eines so unbeständigen Stoffes wie Kupfer(1)sulfat auf das Vorliegen von Adsorption an dem andern, weitaus grösseren, Teil des Niederschlages zurückführen.

In mineralsaurer Lösung kommt es nicht zur Ausbildung des geschilderten Niederschlages. Der Elektrolyt bleibt vorerst ganz klar, erst nach längerer Elektrolysendauer bildet sich ein gelblichbrauner Schleier, der aus metallischem Kupfer bestehen dürfte. Eine gleichzeitig vorgenommene Gasanalyse ergab, im Vergleich mit dem Coulometer, einen Wasserstoffehlbetrag von etwa 3%.

In essigsaurer Lösung fällt jedoch wieder basisches Salz aus, das sich in Farbe und Verhalten von dem aus reinem Kupfersulfat erhaltenen Niederschlag unterscheidet. Der sehr schleimige und schlecht filtrierbare Niederschlag färbt sich beim Übergiessen mit Säure schwarz und löst sich dann langsam auf. Der Kupfergehalt beträgt 75%.

2. Kupfernitrat. Die Elektrolyse wurde in einer Lösung von 12 g Kupfernitrat in 200 cm³ Wasser durchgeführt. Es gelangten grüne voluminöse Flocken zur Abscheidung, die nach dem Abfiltrieren blaugrün gefärbt waren. Die Analyse ist so wie beim Sulfat durchgeführt worden. Mit der Abweichung, dass bei der Wasserbestimmung eine reduzierte Kupferspirale vor die Absorptionsgefässe eingeschaltet wurde. Die Analyse einiger Niederschläge gibt die folgende Tabelle:

Cu-Gehalt der Fällung in Proz.	Cu^{I} in Proz.	NO_3 in Proz.	H_2O in Proz.
53·3	3·5	23·3	24·4
53·6	—	25·5	24·0

Der Permanganatverbrauch, der auch bei diesen Niederschlägen festgestellt wurde, ist, da das Vorhandensein von salpetriger Säure nicht auszuschliessen ist, hier noch schwerer zu deuten.

3. Silbernitrat. Bei der Elektrolyse einer 0·3 mol. Silbernitratlösung scheiden sich schwarze Blätter ab, die wie Hobelscharten zu Boden sinken. Ein Teil bleibt als Suspension bestehen. Zu Beginn der Elektrolyse ist der ausfallende Niederschlag häufig weiss gefärbt.

Der Silbergehalt des über Phosphorpentoxyd konstanten Niederschlages wurde einerseits nach Lösung in Salpetersäure durch Fällen mit Salzsäure, andererseits durch Glühen bestimmt. Die Fällungen ergaben den Gehalt des Niederschlages zu 94 bis 97% *Ag*. Direktes Glühen zu metallischem Silber ergab Werte von gleicher Höhe. Da Ag_2O 93% *Ag* enthält, so sieht man, dass die Fällung kein reines Metall gibt, sondern wahrscheinlich ein Gemisch von Metall und Oxyd, auch Spuren von Silberperoxyd liessen sich qualitativ darin nachweisen.

4. Bleinitrat. Es bildet sich bei der Elektrolyse einer etwa 0·3 mol. Lösung ein sattgelber Blätterregen. Die Farbe des Niederschlages ändert sich später und wird braun. Er hält so hartnäckig Bleinitrat fest, dass es nicht möglich war, denselben nitratfrei zu erhalten. Die Analyse des Niederschlages ergab eine Zusammensetzung:

Pb	83·2%
NO_3	7·5%
O_2	9·6%
	100·3%

Wenn man die etwa 20% Bleinitrat enthaltende Verunreinigung des Niederschlages berücksichtigt, so dürfte der Rest eine Mischung von Bleioxyd und Bleidioxyd sein. Es hat den Anschein, als ob die Bleifällung einer direkten Oxydation des Bleinitrates entspräche. Das sich bildende Peroxyd wird dann teilweise zum Oxyd reduziert. Dementsprechend ist gerade bei diesem Metall die prozentuelle „Metallfällung“ am besten.

Stromausbeuten. In der folgenden Zusammenstellung geben wir Zahlen, welche die Stromausbeute bei der Fällung der Metallsalze darstellen, die bei der Elektrolyse mit Hilfe der Glimmentladung sich ergeben. Die Stromausbeuten (I) stellen wir dar, als das mit 100 multiplizierte Gewichtsverhältnis des Metalles in der gesamten Fällung (welche allgemein als Gemisch grösstenteils aus Oxyden und Hydroxyden des Metalles besteht), zu der coulometrisch berechneten Gewichtsmenge Metall. Da der ausfallende Niederschlag stets unverändertes Metallsalz bildet, muss man diesen Teil, der durch die Analyse bestimmt werden kann, von der Gesamtfällung subtrahieren. Wo dies berücksichtigt worden ist, findet man eine Angabe unter „korr“. Die Zusammensetzung der Lösung ist in Molaritäten der wasserfreien Salze angegeben. Die Temperatur der Lösung stets etwa

10°, die Stromdichte ungefähr 0·15 Amp./cm², die Elektrodenspannung etwa 150 Volt.

Elektrolyt	Molarität	Coulomb	Stromausbeute in Proz.	
				korr.
$Cu(NO_3)_2$	1/10	605	42	32
$CuSO_4$	1/10	551	52	31
$Pb(NO_3)_2$	1/7	704	78	68
$AgNO_3$	1/6	348	45	45
$Cu(CH_3CO_2)_2$ (gesättigt)	1/20	759	56	—
$Cu(NO_3)_2$	1/20	720	40	—
$Na(CH_3CO_2)$	1/10			
$CuSO_4$	1/20	640	48	—
$Na(CH_3CO_2)$	1/10			

Qualitativer Nachweis der spezifisch wirksamen Strahlung.

Wir führten oben aus, wie durch die Annahme einer kurzwelligen Strahlung bei der Glimmentladung die in der wässerigen Lösung hervorgerufenen Reaktionen zu erklären wären. Wir können nun durch eine einfache Anordnung einen direkten Beweis für die Existenz einer Strahlung erbringen, welcher die Eigenschaft zukommt, die uns bekannten Reaktionen hervorzubringen[1]).

Die Vorrichtung (Fig. 3). Sie besteht aus einer Kugel von etwa 10 cm Durchmesser, die seitlich zwei Hälse für die Elektroden angeblasen hat, welche mit Wülsten versehen sind, um einen Kurzschluss durch das Kühlwasser zu verhindern. Diese Kathode *K* ist prinzipiell die gleiche, wie bei den früheren Versuchen. Die Anode *A* besteht aus einem weiten Messingrohr, welches am inneren Ende ein Messingblättchen (Oberfläche etwa 2 cm²) hart eingelötet trägt. In der Mitte des weiten Rohres läuft ein enges Rohr, welches die Zuleitung des Kühlwassers besorgt. Schräg von oben her ist eine kleine Hilfselektrode *h* eingefügt, welche dazu dient, den Bogen auf weitere Distanzen zum Anspringen zu bringen. Sie konnte meist entbehrt werden. Die Kugel steht mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung und wird vor dem Versuche evakuiert. Dann wird die Leitung durch einen Glashahn *G* gesperrt, entstandenes Gas über einen Schwefelsäureturm und ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes Röhrchen, durch die automatische Töpler-Pumpe, abgesaugt, und wie gewöhnlich analysiert. Die Elektroden werden durch einen lebhaften Wasserstrom, ebenso das Gefäss, gekühlt.

---

[1]) Es wird durch diese Anordnung, da Elektrolyse ausgeschaltet, gezeigt, dass bereits der apolare Vorgang in der Gasphase die spezifisch wirksame Strahlung enthält. Der Beweis wird demnach an einem weniger wichtigen Teil der Entladung durchgeführt.

In der Kugel befinden sich nun die verschiedenen Elektrolytlösungen. Brennt der Bogen in einer Entfernung von etwa 8 bis 10 mm z. B. über einer wässerigen $^1/_{10}$ norm. Silbernitratlösung, so geschieht in der Lösung gar nichts. Im Gasraum tritt eine Knallgasbildung ein, genau so, als ob die Glimmentladung über der als Elektrode dienenden Elektrolytlösung stehen würde. Lenkt man jedoch mit einem Magneten den Bogen gegen die Lösung etwas ab, so tritt sofort eine lebhafte Silberausscheidung ein.

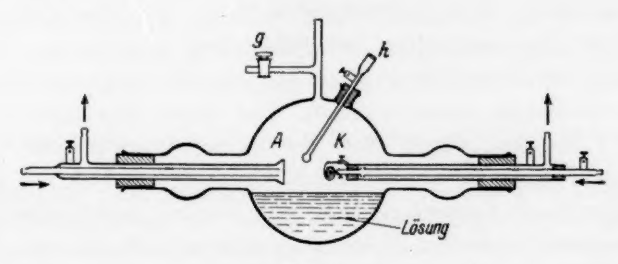


Fig. 3.

Sehr bemerkenswert verhält sich Phosphorsäure (Dichte 1·12) und 40 % ige Schwefelsäure. Brennt der Bogen nur 8 mm über der Lösung, so geschieht auch hier gar nichts. Lenkt man ihn aber gegen die Oberfläche magnetisch ab, so bekommt man in beiden Fällen, unter dem Einfluss der Strahlung des Glimmbogens, starke Oxydation in der Lösung. Bei der Schwefelsäure beträgt der Wasserstoffüberschuss bis 57 % des Wasserstoffes, der den angewendeten Coulomb entspräche, die den Gasraum passieren.

In der Tabelle sind diesbezügliche Beobachtungen zusammengestellt.

Elektrolyt	Bogen	Aufgew. Coulomb	Knallgasfaktor	Wasserstoffüberschuss in Proz.
Wasser. . . .	nicht abgelenkt	373	116	—
„	„ „	451	129	—
$CuSO_4$	„ „	338	102	—
$CuSO_4$	abgelenkt, Punktbogen	322	103	—
H_3PO_4	„ , „	496	47	12
$HClO_4$ (20%)	„ , „	640	90	(3?)
H_2SO_4 (40%)	„ , „	505	131	57
H_2SO_4.	nicht abgelenkt, Punktbogen	592	76	—

Lösungen von Kupfersulfat und Perchlorsäure liessen sich durch einen abgelenkten Bogen vorderhand nicht deutlich beeinflussen. Man muss daher annehmen, dass wahrscheinlich dazu eine viel kurzwelligere Strahlung erforderlich, die viel leichter absorbierbar ist, und es nicht gelungen ist, den Bogen genügend nahe an die Lösung zu bringen.

Zusammenfassung.

Der Mechanismus der Stromleitung in einer über einer wässerigen Lösung stehenden Glimmentladung verlangt, dass eine elektromagnetische Strahlung unmittelbar auf die Lösung einwirkt, wo chemische Reaktionen hervorgerufen werden, die über das Faraday-Äquivalent des durchgesandten Stromes gehen. Der Raum des Glimmlichtes ist von der Flüssigkeit durch eine Art Leidenfrost-Schicht getrennt. Die Überschreitung ist möglich durch Annahme von Kettenreaktionen, welche aber kaum ausschlaggebend sein werden, ferner aber dadurch, dass der ganze über der Flüssigkeit stehende Bogen mit dieser in „Resonanz" tritt. Mehr noch als die in der positiven Säule müssen die unmittelbar im Raum über der Leidenfrost-Schicht eintretenden Rekombinationen die wirksame Strahlung aussenden.

Die Charakterisierung des Glimmbogens als Ganzes betrachtet, schliesst sich bezüglich seiner chemischen Wirkung in Abhängigkeit von Stromdichte und Druck qualitativ einer proportionalen Beziehung an, die von K. Compton für einen Niedervoltbogen abgeleitet ist.

Es wird die allgemeine Charakterisierung der polaren und apolaren Vorgänge bei Glimmelektrolyse gegeben.

Das Studium der Reduktionen im Glimmlicht zeigt bei den Chloraten und ganz besonders bei der Perchlorsäure, wie diese viel leichter reduziert werden, als bei der gewöhnlichen Elektrolyse unter normalen Bedingungen. Perchlorsäure wird stufenweise reduziert. Die Wasserstoff-Metallphasentheorie.

Metalle werden durch Kathodenstrahlen als Oxyde bzw. Hydroxyde sehr unrein und mit schlechter Stromausbeute gefällt.

Die spezifisch wirksame Strahlung lässt sich qualitativ in einfacher Vorrichtung nachweisen.

Wien, Universität, I. Chemisches Laboratorium, Anorganische Abteilung.

Zur Kenntnis des Kapillarelektrometers und der Elektrokapillarkurve. I.

Über die Annahmen und einige Folgerungen der beiden thermodynamischen Ansätze.

Von

F. O. Koenig[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 2. 12. 30.)

Einleitend werden die grundlegenden Tatsachen des Kapillarelektrometers und der Elektrokapillarkurve erörtert, einige Definitionen gegeben; besonders wird auf die experimentelle Tatsache hingewiesen, dass die Bestimmung der Elektrokapillarkurve nur bei Gegenwart von viel überschüssigem Fremdelektrolyt gelingt, d. h. bei $M \gg 1$, wo M das Verhältnis der gesamten Anionenkonzentration der Versuchslösung zu der Hg_2^{++}-Konzentration ist.

Im theoretischen Teil wird zuerst die thermodynamische Theorie der vollkommen polarisierten Elektrode, die an sich ein Abstraktum ist, auf die Elektrokapillarkurve angewandt und gezeigt, dass vier Hypothesen notwendig sind, wenn diese Anwendung zu der üblichen Identifizierung der Neigung $\frac{\partial \sigma P}{\partial EP}$ der Elektrokapillarkurve mit ε, der Ladungsdichte der mit einer Lösung bestimmter Zusammensetzung im Gleichgewicht stehenden Hg-Oberfläche führen soll. Es wird ferner gezeigt, dass bei Verwendung von Alkalisalz als Fremdelektrolyt die Amalgambildung bei der Elektrokapillarkurve höchstwahrscheinlich keine Rolle spielt. Sodann wird erörtert, wie man durch Anwendung des Gibbsschen Adsorptionssatzes, unter Annahme nur der Hypothesen III und IV, aus der Elektrokapillarkurve zu einer vollständigen Kenntnis der Hg-Salzadsorption im Falle $M \gg 1$ gelangt, und ferner, dass man auf diesem Wege auch zum obigen Resultat $\frac{\partial \sigma P}{\partial EP} = \varepsilon$ gelangt, und zwar nur durch Ersatz der Hypothese II durch eine andere Hypothese (V), die sich aber als plausibel erweist. Als einwandfreie Elektrokapillarkurven werden solche definiert, für welche die für die Anwendung des Gibbsschen Satzes notwendigen Hypothesen III und IV gelten; daher werden diese Hypothesen als die zwei Voraussetzungen für einwandfreie Elektrokapillarkurven betrachtet. Es wird darauf aufmerksam gemacht, dass unsere Kenntnisse darüber, wie weitgehend diese zwei Voraussetzungen erfüllt sind, noch mangelhaft sind. Auf Grund der von A. Eucken entwickelten Theorie der kathodischen Polarisation wird gezeigt, dass im Falle $M \gg 1$ eine praktische Erfüllung der zwei Voraussetzungen

---

[1]) F. O. Koenig zur Zeit National Research Fellow der Rockefeller Foundation an der Universität California, Berkeley, California, U.S.A.

zu erwarten wäre. Aus der EUCKENschen Theorie ergibt sich auch eine auf Bestimmungen von Elektrokapillarkurven bei variabler Hg_2^{++}-Molarität m_+ und Länge l der Flüssigkeitssäule in der Kapillare beruhende Methode zur experimentellen Prüfung der Frage nach der Erfüllung der zwei Voraussetzungen bei $M \gg 1$.

A. Empirische Grundlagen.

Die mit dem Kapillarelektrometer zu bestimmenden Elektrokapillarkurven sind wertvolle Mittel zur Erforschung der elektrischen Doppelschichten. Da über Art, Umfang und Genauigkeit der Schlüsse, die aus Elektrokapillarkurven zu ziehen sind, nicht immer volle Klarheit herrscht, scheint es angebracht, einen allgemeinen Überblick über einige Grundfragen zu geben. Da das LIPPMANNsche Kapillarelektrometer bis jetzt die wichtigste Methode ist, Elektrokapillarkurven zu erhalten, so soll die Untersuchung vom Kapillarelektrometer ausgehen und dann nach der Bedeutung seines Ergebnisses, der Elektrokapillarkurve, fragen.

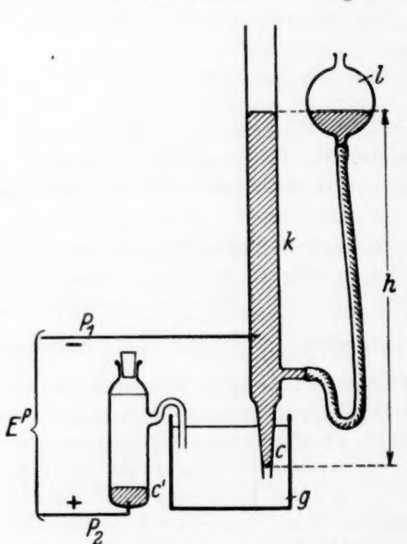


Fig. 1. Zur Erklärung des Kapillarelektrometers.

Das Schema des Kapillarelektrometers zeigt Fig. 1. Dabei sei auf folgende Tatsachen und Definitionen hingewiesen.

1. Die in die Versuchslösung tauchende Kapillare c ist konusartig ausgezogen. Folglich stellt sich für jeden Wert der variablen Hg-Säulenlänge h in dem senkrechten Rohr k der untere Meniscus an einer Stelle von bestimmtem Radius r in der Kapillare ein derart, dass:

$$r = \frac{2\,\sigma^P}{h\,d\,g}, \tag{1}$$

wo σ^P[1]) die Grenzflächenspannung am unteren Meniscus, g die Gravitationskonstante und d die Dichte des Hg bei der Temperatur der Säule bedeuten. Der unterste kleinste Kapillarendurchmesser beträgt

[1]) Der Index P soll sich immer auf einen durch Polarisation hergestellten Zustand beziehen.

je nach den Versuchsbedingungen 10 bis 50 μ. Stellt man nun bei variabler Grenzflächenspannung σ^P die Höhe h jeweils so ein, dass der untere Meniscus immer an der gleichen Stelle steht, die man zu diesem Zweck durch ein Fernrohr mit Okularskala beobachtet, so ist σ^P proportional h gemäss:

$$\sigma^P = \frac{g\,d\,r}{2}\,h = \text{const} \cdot h. \tag{2}$$

Die Anordnung ist also zu relativen σ^P-Messungen prinzipiell immer zu gebrauchen. Absolute σ^P-Messungen sind durch Eichung einer bestimmten Kapillare mit einer Lösung zu erhalten, deren Grenzflächenspannung gegen Hg bekannt ist, wozu meist 0·005 mol. Na_2SO_4 (mol. = molar = Mol pro 1000 g H_2O) benutzt wird: für diese Lösung ist nach GOUY[1]) $\sigma^{P_{max}} = 426{\cdot}7$ Dyn · cm^{-1} bei 18° C.

2. Wird an den Polklemmen P_1P_2 ein etwa 2 Volt nicht übersteigendes Potential E_x^P von aussen angelegt, so dass die grosse Elektrode c' zur Anode, die Hg-Masse in k zur Kathode wird, so tritt rasch der stationäre Zustand der Polarisation ein, wobei der durch das System fliessende Strom (Depolarisationsstrom) nur noch sehr klein (Grössenordnung 10^{-8} bis 10^{-10} Amp.) ist[2]). Da die Kathodenoberfläche s und auch das Lösungsvolumen in der Kapillare c viel kleiner sind als die Oberfläche s' der Anode c' und das gesamte Lösungsvolumen, so finden die durch die Polarisation hervorgerufenen Änderungen des Systems praktisch nur in der Nähe der kleinen Elektrode, also in der Kapillare, statt. Insbesondere ist, falls die Konzentration der an der grossen Elektrode bei Stromdurchgang umgesetzten Ionen einen bestimmten auf S. 457 der folgenden experimentellen Arbeit (II) angegebenen Schwellenwert übersteigt, das Potential der grossen Elektrode von E_x^P praktisch unabhängig: sie ist unpolarisierbar. In den folgenden theoretischen Darlegungen wird die Unpolarisierbarkeit der als Bezugselektrode bezeichneten grossen Elektrode stets angenommen werden.

Als Bezugselektrode kann jede beliebige konstante unpolarisierbare Elektrode benutzt werden, unter der Bedingung, dass das Flüssigkeitspotential zwischen der Lösung der Bezugselektrode und der Versuchslösung, in die die Kapillare taucht, praktisch oder rechnerisch

---

[1]) G. GOUY, Ann. Physique (9) **6**, 25. 1916. Vgl. auch G. GOUY, Ann. Chim. et Physique (7) **29**, 145. 1903. [2]) Vgl. z. B. S. W. J. SMITH, Z. physikal. Ch. **32**, 433. 1900. G. GOUY, Ann. Chim. et Physique (7) **29**, 145. 1903.

eliminiert ist. In allen folgenden Ausführungen kommen aber nur zwei Bezugselektroden in Betracht: a) die Normalkalomelelektrode (N.E.) und b) die Elektrode, welche aus *Hg* in Berührung mit der jeweiligen Versuchslösung besteht, d. h. mit der Lösung, in welche die Kapillare taucht (nicht zu verwechseln mit der Lösung veränderlicher Zusammensetzung, welche durch Polarisation innerhalb der Kapillare an der „Kapillarelektrode" hergestellt wird). Im Falle a) soll das angelegte Potential mit E^P_{Kal}, das absolute Galvanipotential[1]) der Bezugselektrode mit $\Delta\varphi_{\mathrm{Kal}}$, und im Falle b) dieselben Grössen mit E^P und $\Delta\varphi_v$[2]) bezeichnet werden.

3. Taucht man die Kapillare in eine Lösung, in der die Konzentration der Quecksilberionen sehr klein ist im Vergleich mit der Summe der Konzentrationen aller vorhandenen Ionen, die aber sonst von beliebiger Zusammensetzung sein darf, so stellt sich für jedes angelegte E^P_x die Grenzflächenspannung σ^P schnell[3]), scharf und reproduzierbar auf einen bestimmten Wert ein, d. h. es ist, bei gegebener Bezugselektrode, σ^P eine eindeutige Funktion von E^P_x. Diese Funktion, graphisch dargestellt, heisst die auf die gegebene Bezugselektrode bezogene Elektrokapillarkurve (σ^P—E^P_x-Kurve) der Versuchslösung. Die Arbeiten Gouys[4]) zeigten, dass bei konstantem Druck und Temperatur die Form einer Elektrokapillarkurve — wenigstens innerhalb sehr enger Grenzen — nur von der Zusammensetzung der Versuchslösung abhängt und im allgemeinen durch ein Maximum, einen aufsteigenden und einen absteigenden Ast charakterisiert ist.

Benutzt man hingegen eine Versuchslösung, deren Quecksilberionenkonzentration gross ist im Vergleich zu den Konzentrationen

---

[1]) Als Galvanipotential bezeichnet man neuerdings die mit reversibler Verteilung elektrisch geladener Bestandteile zwischen zwei Phasen zusammenhängenden Potentialsprünge $\Delta\varphi$, die aus dem Umsatz an freier Energie ΔF bei Übergang eines Mols des geladenen Bestandteils zwischen den elektroneutralen Phasen gemäss $\Delta F = n\mathfrak{F}\cdot\Delta\varphi$ hergeleitet sind, wo $\mathfrak{F}$ das Faradaysche Äquivalent und n die Anzahl Äquivalente pro Mol bedeuten. Für näheres siehe den Artikel von W. Schottky im Handbuch der Experimentalphysik von W. Wien und F. Harms (Bd. XIII, Teil 2, S. 147ff. Leipzig 1928). Ferner E. Lange und K. P. Miscenko, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 1. 1930.

[2]) In dieser Arbeit werden absolute Elektrodenpotentiale (Galvanipotentiale) dem Vorzeichen nach immer als das Potential des Metalls in bezug auf die Lösung gerechnet.

[3]) Für eine besondere Gruppe von Fällen, wo die Einstellung von σ^P beträchtliche Zeit erfordert, siehe Gouys Bemerkungen zur „Viscosité electrocapillaire" (Ann. Chim. et Physique (7) **29**, 145. 1903. Ann. Physique (9) **7**, 129. 1917).

[4]) G. Gouy, Ann. Chim. et Physique (7) **29**, 145. 1903. (8) **8**, 291. 1906. (8) **9**, 75. 1906.

der anderen Ionen, oder die gar nur gelöstes *Hg*-Salz enthält, so zeigt bei angelegtem E_x^P der untere Meniscus erfahrungsgemäss keine so ausgesprochene Tendenz, sich auf eine bestimmte Stelle der Kapillare einzustellen: es ist σ^P nicht mehr eine eindeutige Funktion von E_x^P, d. h. in diesem Falle gelingt es nicht mehr, mittels des Kapillarelektrometers eine Elektrokapillarkurve aufzunehmen[1]). Unerlässliche Bedingung hierfür ist also ein grosser Überschuss von anderen Ionen ausser Hg_2^{++}, d. h. von „Fremdelektrolyt" in der Versuchslösung. Bedeutet M das Verhältnis der Summe der Konzentrationen aller Anionen in der Versuchslösung zu der Konzentration der Hg_2^{++}-Ionen, so lautet die Bedingung, unter der die Bestimmung von Elektrokapillarkurven mit dem Kapillarelektrometer allein gelingt:

$$M \gg 1.$$

Sonst darf, wie gesagt, die Versuchslösung jede beliebige Zusammensetzung haben.

B. Theoretischer Teil.

Zur thermodynamischen Deutung der Elektrokapillarkurve sind seit ihrer Entdeckung durch G. Lippmann 1873[2]) zwei verschiedene Ansätze gemacht worden. Der erste dieser Ansätze, der im wesentlichen mit den Namen Lippmann[2]), Helmholtz[3]) und Planck[4]) zusammenhängt, geht von dem unten zu erläuternden Begriff der „vollkommen polarisierten Elektrode" (Planck) aus. Der zweite Ansatz besteht in der Anwendung des Gibbsschen Adsorptionssatzes und ist hauptsächlich mit den Namen Gibbs, Thomson, Warburg, Gouy und Frumkin verknüpft[5]).

Beide Ansätze gehen von einer idealisierten Vorstellung des zu behandelnden Systems aus, da einerseits keine Elektrode vollkommen polarisierbar, andererseits der Gibbssche Satz nicht ohne weiteres auf eine polarisierte Elektrode anzuwenden ist. Beide Ansätze führen zu

---

[1]) Vgl. F. Paschen, Wied. Ann. **39**, 55 bis 56. 1890. **40**, 51. 1890. O. Koenig und E. Lange, Z. Elektrochem. **35**, 690 bis 691. 1929. [2]) G. Lippmann, Pogg. Ann. **149**, 547. 1873. Ann. Chim. et Physique (5) **5**, 494. 1875. **12**, 265. 1877. Wied. Ann. **11**, 316. 1880. [3]) H. v. Helmholtz, Gesamm. Abh. I, 925. 1879. [4]) M. Planck, Ann. Physik **44**, 413. 1891. [5]) J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, übersetzt von W. Ostwald, S. 313ff. Leipzig 1892. J. J. Thomson, Applications of Dynamics to Physics and Chemistry, S. 191. London und New York 1888. E. Warburg, Wied. Ann. **41**, 1. 1891. G. Gouy, Ann. Physique (9) **7**, 129. 1917. A. Frumkin, Z. physikal. Ch. **103**, 55. 1923. Z. Physik **35**, 792. 1926.

derselben Differentialgleichung, der bekannten LIPPMANN-HELMHOLTZschen Gleichung für die Elektrokapillarkurve, die jedoch in den zwei Fällen zunächst etwas verschiedene Bedeutungen erhält. Im folgenden soll diese Gleichung geprüft werden, einerseits auf ihren tatsächlichen physikalischen Gehalt, andererseits auf ihre tatsächliche Anwendbarkeit auf die mit dem Kapillarelektrometer erhaltenen Elektrokapillarkurven.

1. Die Elektrokapillarkurve vom Standpunkt der vollkommen polarisierten Elektrode betrachtet.

Eine vollkommen polarisierte Elektrode wird definiert als eine solche, deren Zustand durch das Hindurchschicken von Elektrizität reversibel geändert wird. Anders ausgedrückt: eine vollkommen polarisierte Elektrode enthält eine bestimmte Elektrizitätsmenge q, die etwa dem Wärmeinhalt W eines beliebigen thermodynamischen Systems ganz analog ist; wie W für ein beliebiges System, so ist q für die vollkommen polarisierte Elektrode eine Zustandsvariable, deren absolute Grösse unbekannt sein, deren Änderungen man aber messen kann.

In dieser Definition ist keine Aussage über die nähere Beschaffenheit des Elektrizitätsinhaltes q enthalten. Insbesondere kann nicht aus ihr geschlossen werden, dass der Mechanismus der Aufspeicherung der Elektrizität in der Elektrode etwa ein kondensatorähnlicher wäre.

Der Anschaulichkeit halber sei angenommen, es sei die Kathode in Fig. 1 vollkommen polarisierbar. An der Kathode können zweierlei unabhängige Änderungen vorgenommen werden:

Einmal kann durch Heben und Senken des Reservoirs l bei konstantem E^P die Stellung des unteren Meniscus in der Kapillare, also die Kathodenoberfläche s, geändert werden. Bei vollkommener Polarisierbarkeit muss, wenn die Oberfläche auf diese Weise von s_1 auf s_2 geändert wird, eine gewisse Elektrizitätsmenge (q_2-q_1) durch den die Polklemmen P_1 und P_2 verbindenden äusseren Stromkreis (in Fig. 1 nicht gezeichnet) fliessen, etwa (q_2-q_1) Elektronen von P_2 zu P_1. Wird nun die Oberfläche von s_2 auf s_1 wieder zurückgebracht, so muss genau dieselbe Menge Elektronen (q_2-q_1) in der umgekehrten Richtung von P_1 zu P_2 fliessen.

Das andere Mal kann E^P bei konstantem s geändert werden, indem man, während man E^P langsam ändert, gleichzeitig h gerade so ändert, dass der untere Meniscus seine Stelle nicht ändert. Bei vollkommener Polarisierbarkeit muss, wenn das Potential auf diese Weise von E_1^P auf E_2^P geändert wird, im äusseren Stromkreis eine

bestimmte Elektrizitätsmenge fliessen, die bei Rückkehr von E_2^P auf E_1^P in umgekehrter Richtung fliessen muss.

Hieraus geht hervor: a) wenn man die vollkommen polarisierte Elektrode einmal auf ein bestimmtes E^P bei bestimmtem s bringt, so kann durch die Elektrode hindurch, folglich auch durch den äusseren, zwischen P_1 und P_2 befindlichen Stromkreis, überhaupt kein Strom mehr fliessen; und ferner b) muss die Elektrode ihren Zustand unverändert beibehalten, wenn man sie isoliert, d. h. den äusseren Stromkreis unterbricht. Demgemäss kann aber die wirkliche Kathode des Kapillarelektrometers nicht vollkommen polarisierbar sein, denn einerseits fliesst bei konstant gehaltenem Zustand dauernd der erwähnte Depolarisationsstrom, und andererseits behält, wenn der äussere Stromkreis unterbrochen wird, der untere Meniscus seinen Zustand im allgemeinen nicht bei, sondern kehrt zu dem Zustand $E^P = 0$ zurück. Dem einmal erzeugten polarisierten Zustand, der bekanntlich im allgemeinen ein Konzentrations- und Potentialgefälle in der Flüssigkeit bedingt, wirken notwendig irreversible Diffusions- und Überführungsvorgänge entgegen, die ihrerseits den dauernd fliessenden Depolarisationsstrom zur Beseitigung ihrer Wirkung bedürfen.

Dennoch könnte es sein, dass sich die Kathode des Kapillarelektrometers dem idealen Verhalten genügend nähert, um die thermodynamische Betrachtung, welche dieses Verhalten voraussetzt, zu rechtfertigen. Ob dies der Fall ist, wäre prinzipiell möglich festzustellen, indem man die oben beschriebenen Änderungen am Kapillarelektrometer vornähme, und die Elektrizitätsmengen, welche dabei noch ausser dem dauernden irreversiblen Depolarisationsstrom zwischen P_1 und P_2 fliessen, messen würde, um den Grad der Umkehrbarkeit zu erfahren. Diese Prüfung ist aber im allgemeinen praktisch nicht durchzuführen aus folgendem Grunde: bei einer Änderung der Kathodenoberfläche um 1 cm^2 ändert sich q um höchstens etwa 10^{-6} Coulomb. Die ganze Kathodenoberfläche beträgt etwa 10^{-2} cm^2 (wenn man nicht nur den Meniscus, sondern auch die an der benetzten Kapillarwand oberhalb des Meniscus anliegende Hg-Fläche in Rechnung zieht). Nimmt man an, man könnte bei konstantem E^P diese Fläche um $^1/_{10}$ ihres Betrages in 1 Sekunde ändern, so wäre die damit verbundene Änderung in q etwa 10^{-9} Coulomb. Inzwischen wären aber auch etwa 10^{-9} Coulomb allein als Depolarisationsstrom, dessen Stärke unterdessen infolge der Stellungsänderung des Meniscus noch selber variierte, durchgeflossen. Der gesuchte Effekt wäre also von

derselben Grössenordnung wie der schwer in Rechnung zu setzende Fehler, und es kann somit die Frage nach der Vollkommenheit der Polarisation nicht direkt beantwortet werden.

Aus diesen Gründen geht man indirekt vor, indem man zunächst die Aussage der Thermodynamik über die vollkommen polarisierte Elektrode feststellt, um nachträglich zu untersuchen, inwiefern die experimentellen Elektrokapillarkurven dieser Aussage genügen.

Nach dem Vorhergehenden bedeutet die Bedingung der vollkommenen Polarisation für das in Fig. 1 dargestellte System nichts anderes, als dass:

$$\sigma^P = \sigma^P(q, s),$$
$$E^P = E^P(q, s);$$

q sei als der Inhalt der Kathode an positiver Elektrizität festgesetzt. Für den Zweck der folgenden Ableitung ist es praktischer, E^P und s anstatt q und s als unabhängige Variablen zu betrachten, wie dies ja auch mit der tatsächlichen Handhabung des Kapillarelektrometers besser übereinstimmt. Also schreibt man:

$$\sigma^P = \sigma^P(E^P, s),$$
$$q = q\,(E^P, s).$$

Nun betrachtet man das System in einem beliebigen, aber bestimmten Zustand, in dem die Variablen die Werte σ^P, q, E^P und s haben, und führt folgenden vierteiligen Kreisprozess aus:

I. Bei konstantem Potential E^P ändert man s auf $(s+ds)$. Hierauf nehmen die Zustandsvariablen die Werte an:

$$q + \left(\frac{\partial q}{\partial s}\right)_{E^P} ds,\ \sigma^P + \left(\frac{\partial \sigma^P}{\partial s}\right)_{E^P} ds,\ E^P,\ s + ds.$$

Folglich ist dabei an Arbeit gewonnen worden:

$$E^P \cdot \left(\frac{\partial q}{\partial s}\right)_{E^P} \cdot ds - \sigma^P ds.$$

II. Bei konstanter Oberfläche $(s+ds)$ ändert man E^P auf $(E^P + dE^P)$. Hierauf nehmen die Zustandsvariablen die Werte an:

$$q + \left(\frac{\partial q}{\partial s}\right)_{E^P} ds + \left(\frac{\partial q}{\partial E^P}\right)_s \cdot dE^P,\ \sigma^P + \left(\frac{\partial \sigma^P}{\partial s}\right)_{E^P} ds$$
$$+ \left(\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}\right)_s dE^P,\ E^P + dE^P,\ s + ds.$$

Folglich ist dabei an Arbeit gewonnen worden:

$$-E^P \cdot \left(\frac{\partial q}{\partial E^P}\right)_s \cdot dE^P.$$

III. Bei konstantem Potential (E^P+dE^P) ändert man $(s+ds)$ wieder auf s. Hierauf nehmen die Zustandsvariablen die Werte an:

$$q+\left(\frac{\partial q}{\partial E^P}\right)_s\cdot dE^P,\ \sigma^P+\left(\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}\right)_s dE^P,\ E^P+dE^P,\ s.$$

Folglich ist dabei an Arbeit gewonnen worden:

$$-(E^P+dE^P)\left(\frac{\partial q}{\partial s}\right)_{E^P} ds+\left[\sigma^P+\left(\frac{\partial \sigma^P}{\partial s}\right)_{E^P} ds+\left(\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}\right)_s dE^P\right]ds.$$

IV. Bei konstanter Oberfläche s ändert man (E^P+dE^P) wieder auf E^P. Hierauf nehmen die Zustandsvariablen ihre ursprünglichen Werte an: q, σ^P, E^P und s. Folglich ist dabei an Arbeit gewonnen worden:

$$(E^P+dE^P)\left(\frac{\partial q}{\partial E^P}\right)_s dE^P.$$

Die Summe der gewonnenen Arbeitsbeträge, unter Streichung der Glieder zweiter Ordnung, gleich Null gesetzt ergibt:

$$\left(\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}\right)_s=\left(\frac{\partial q}{\partial s}\right)_{E^P}. \tag{3}$$

Gleichung (3)[1]) heisst: Im Falle der vollkommenen Polarisierbarkeit wäre die Neigung der Elektrokapillarkurve gleich der pro Quadratzentimeter Kathodenoberflächenänderung durch die Polklemmen P_1 und P_2 hindurchgeschobenen Elektrizitätsmenge. Diese Elektrizitätsmenge $\left(\frac{\partial q}{\partial s}\right)_{E^P}$ sei mit e^P bezeichnet, wobei streng genommen e^P als Funktion nicht nur von E^P, sondern auch von s zu betrachten ist:

$$\left(\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}\right)_s=e^P(E^P, s). \tag{3a}$$

Nun kann, wie erörtert, gerade e^P im allgemeinen am Kapillarelektrometer nicht genau gemessen werden. In zwei Spezialfällen jedoch ist die direkte Prüfung der Beziehung (3a) gelungen.

Einmal für das kapillarelektrische Maximum, also bei $E^P=E^{P_{max}}$. Hier ist das experimentelle $\left(\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}\right)_s=0$ und folglich müsste die bei Oberflächenvergrösserung durch P_1 und P_2 hindurchfliessende Elektrizitätsmenge gleich Null sein, d. h. es wird die allgemein nicht durchzuführende direkte e^P-Messung zur blossen Nullmethode und deshalb

[1]) Diese Gleichung ist die neuerdings wieder von SCHOTTKY als „Elektrokapillarbeziehung" abgeleitete Gleichung (W. SCHOTTKY, H. ULICH und C. WAGNER, Thermodynamik, S. 121 bis 123. Berlin 1929).

ausführbar. Auf diese Weise zeigt PELLAT[1]), dass im Falle $M \gg 1$ das experimentelle $e^{P_{max}}$ tatsächlich praktisch gleich Null ist. Er konnte ferner zeigen, dass am aufsteigenden Ast der Elektrokapillarkurve, wo $\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P} > 0$ ist, auch $e^P > 0$ ist und umgekehrt am absteigenden Ast $e^P < 0$ ist.

Zweitens konnte die Beziehung (3) für den Anfangspunkt der Elektrokapillarkurve, also bei $E^P = 0$, bestätigt werden, denn hier ist der störende Depolarisationsstrom Null. FRUMKIN[2]) gelang es, nach einem schon von VARLEY[3]) und LIPPMANN[4]) angegebenen Prinzip $\left(\frac{\partial q}{\partial s}\right)_{E^P=0}$ in sehr verschiedenartigen Elektrolytlösungen (immer bei $M \gg 1$) direkt zu messen. Dabei wird zur Oberflächenvergrösserung eine in die Versuchslösung tauchende Tropfelektrode benutzt. Eine solche ermöglicht im Gegensatz zum Kapillarelektrometer die dauernde Herstellung neuer Oberfläche, also eine beliebige Vergrösserung derselben. Die so direkt gefundenen e^P-Werte stimmten mit den im Kapillarelektrometer gemessenen Neigungen der entsprechenden Elektrokapillarkurven in ihren Anfangspunkten gut überein.

Ausser diesen direkten Betätigungen der Gleichungen (3) und (3a) gibt es noch eine indirekte an Hand der PASCHENschen[5]) Tropfelektrode. Zu Beginn des Tropfens reisst jeder Tropfen eine gewisse Elektrizitätsmenge von der Elektrode fort. Ist diese isoliert und vollkommen polarisierbar, so müsste das Potential E^T zwischen der tropfenden und einer in derselben Lösung ruhenden Hg-Masse beim Tropfen über alle Grenzen numerisch wachsen, wenn nicht ein Zustand erreicht wäre, in welchem der Elektrizitätsinhalt der Elektrode nicht weiter geändert wird, q also konstant[6]), und zwar unabhängig von der dauernd sich dehnenden Oberfläche wird. Dieser Zustand ist offenbar der durch $\left(\frac{\partial q}{\partial s}\right)_{E^T} = 0$ charakterisierte, der aber nach Gleichung (3) dem kapillarelektrischen Maximum entspricht. Es müsste also bei vollkommener Polarisierbarkeit, nicht nur des Kapillarelektrometers, son-

---

[1]) H. PELLAT, C. r. **104**, 1099. 1887. [2]) A. FRUMKIN, Z. physikal. Ch. **103**, 55. 1923. [3]) C. F. VARLEY, Phil. Trans. (A) **101**, 29. 1871. [4]) G. LIPPMANN, Ann. Chim. et Physique (5) **5**, 512. 1875. [5]) F. PASCHEN, Wied. Ann. **43**, 568. 1891. [6]) Und zwar kann man nicht schliessen, wie es HELMHOLTZ bei der ersten Betrachtung der Tropfelektrode tat, dass dieser von q angestrebte konstante Wert notwendig Null sein muss.

dern auch der Tropfelektrode, der Grenzzustand $E^T = E^{P_{max}}$ angestrebt werden, wie es tatsächlich von Paschen gefunden und später von Smith und Moss[1]), Krumreich[2]) und Frumkin[3]) für vielerlei wässerige und nichtwässerige Lösungen bestätigt worden ist.

Obwohl man infolge dieser Bestätigungen der Gleichung (3) das Kapillarelektrometer wenigstens bei $M \gg 1$ mit ziemlicher Sicherheit als praktisch vollkommen polarisierbar ansehen kann, so ist hiermit noch keine Möglichkeit gegeben, aus der Elektrokapillarkurve Schlüsse auf die elektrische Doppelschicht an der Grenze Hg | Elektrolyt zu ziehen. Hierzu ist erst Aufschluss über die Natur von e^P nötig. Diesen zu geben, ist aber die in Gleichung (3) sich erschöpfende thermodynamische Theorie der vollkommen polarisierten Elektrode nicht imstande. Um zwischen dieser Theorie und der Theorie der Doppelschicht die notwendige Brücke herzustellen, bedarf es somit einer Reihe von Hypothesen, die zunächst angegeben und jeweils nachträglich eigens zu prüfen sind. Im folgenden seien diese sämtlichen Hypothesen erörtert.

Hypothese I: Die Kathode des Kapillarelektrometers ist praktisch vollkommen polarisierbar und für das Kapillarelektrometer gilt somit die Gleichung (3).

Diese Hypothese darf, wie erörtert, für $M \gg 1$ als schon ziemlich gut durch den Versuch bestätigt betrachtet werden.

Hypothese II: Es ist $\left(\frac{\partial q}{\partial s}\right)_{E^P} = e^P$ praktisch gleich der mittleren elektrischen Ladungsdichte der die Lösung berührenden Hg-Metalloberfläche.

Wenn Elektrizität durch die vollkommen polarisierte Kathode geschickt wird, so kann offenbar nur zweierlei geschehen: erstens kann ein Teil dazu verwendet werden, Ionen zwischen Metall und Lösung elektrolytisch auszutauschen, wodurch Konzentrationsänderungen in der Lösungsphase entstehen, und zweitens kann der übrige Teil zur Änderung der Ladung der mit der Lösung in Berührung stehenden Metalloberfläche dienen. Dies ist gleichbedeutend damit, dass der Elektrizitätsinhalt q der Elektrode als aus zwei Teilen bestehend zu betrachten ist. Der erste Teil q_{Ls} steckt in der Lösung, der zweite, q_{Hg}, in der Hg-Oberfläche:

$$q = q_{Ls} + q_{Hg}$$

---

[1]) S. W. J. Smith und Moss, Phil. Mag. (6) **15**, 478. 1908. [2]) H. Krumreich, Z. Elektrochem. **19**, 622. 1913. [3]) A. Frumkin, Z. physikal. Ch. **103**, 43, 55. 1923.

Hypothese II behauptet also

$$\left(\frac{\partial q}{\partial s}\right)_{E^P} = \left(\frac{\partial q_{Hg}}{\partial s}\right)_{E^P}, \text{ somit } \left(\frac{\partial q_{Ls}}{\partial s}\right)_{E^P} = 0$$

oder:

$$q_{Ls} = f(E^P).$$

Es sei die Grösse $\left(\frac{\partial q_{Hg}}{\partial s}\right)_{E^P}$ mit e bezeichnet. Dann verlangen die Hypothesen I und II zusammen für die Elektrokapillarkurve:

$$\left(\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}\right)_s = e. \tag{4}$$

Für eine grosse, ebene Elektrodenfläche wäre q_{Hg} proportional dem Flächeninhalt s; folglich dürfte wenigstens in erster Annäherung im Falle des Kapillarelektrometers $e = \frac{q_{Hg}}{s}$ unabhängig von s gesetzt werden.

Hypothese III: Das Potentialgefälle in der Kapillare befindet sich praktisch ausschliesslich in einer an der Grenzfläche Hg | Lösung vorhandenen Doppelschicht.

Die in der Lösung gelegene Hälfte einer Doppelschicht vom Typus Metall | Lösung stellt eine Lösungsschicht dar, in welcher die Bestandteile überall konstante partielle molare freie Energien $\overline{F}$ [1]), jedoch mit dem Abstand x von der molekularen Trennungsfläche variable Konzentrationen c haben. Diese Veränderlichkeit von c mit x bei konstanter freier Energie rührt erstens von einem variablen elektrischen Potential φ [2]) und zweitens von spezifischen Adsorptionspotentialen Φ her, welche beide innerhalb besagter Schicht mit x variieren. $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ und $\frac{\partial \Phi}{\partial x}$ können neben dem Konzentrationsgefälle $\frac{\partial c}{\partial x}$ noch wechselseitig mit den mit x veränderlichen inneren Zustandsänderungen (Deformationen) der in der Schicht vorhandenen Ionen und Moleküle verbunden sein.

---

[1]) D. h. konstante elektrochemische Potential η im Sinne von LANGE und MISCENKO, loc. cit., Anm. 2. [2]) Es ist möglich, das innere elektrische Potential φ an jedem Punkt der Doppelschicht in einen von Überschussladungen herrührenden Anteil ψ und einen durch doppelschichtartige Anordnung positiver und negativer Ladungen bedingten Anteil χ aufzuteilen (E. LANGE und K. P. MISCENKO, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 24ff. 1930), was bei jeder näheren Betrachtung der Doppelschicht von Wichtigkeit ist. Für die in vorliegender Arbeit im Umriss zu gebende allgemeine thermodynamische Theorie der Elektrokapillarkurve ist dies noch nicht notwendig.

Auf der Innenseite ist der in der Lösung gelegene Teil der Doppelschicht von der molekularen Trennungsfläche $Hg|$Lösung begrenzt. Die äussere Grenze dieses Teils bildet eine geometrische Fläche im bestimmten Abstand δ von der molekularen Trennungsfläche; für jede unpolarisierte Elektrode ist δ offenbar dadurch bestimmt, dass unter Beibehaltung der in der Schicht herrschenden F-Werte sowohl $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ wie $\frac{\partial \Phi}{\partial x}$ für $x \geqq \delta$ praktisch gleich Null werden, was das Konstantwerden der Konzentrationen und Deformationen für $x \geqq \delta$ zur Folge hat[1]). Es ist aber auch ein System denkbar, in dem δ dadurch bestimmt ist, dass in einer gewissen Entfernung von der molekularen Trennungsfläche die F andere Werte annehmen, als sie im Gebiet $x \leqq \delta$ haben, und zwar scheint jede polarisierte Elektrode im stationären Zustand, folglich auch das Kapillarelektrometer, ein Beispiel dieser Art von Doppelschicht wenigstens in erster Annäherung zu geben. Dass die F nicht überall innerhalb der Kapillare konstant sind, geht aus der erwähnten Tatsache hervor, dass das System, sich selbst überlassen (elektrisch isoliert), freiwillig seinen Zustand ändert, bis $E^P = 0$ erreicht wird; dass aber trotzdem in der Nähe der molekularen Trennungsfläche eine Schicht praktisch konstanter F-Werte vorhanden ist, dürfte aus der geringen Reichweite und der — innerhalb dieser Reichweite — grossen Intensität der zwischenmolekularen Kräfte hervorgehen. Diese Kräfte hätten es zur Folge, dass die irreversiblen Vorgänge, durch welche überall in der Kapillare die Herstellung konstanter F-Werte angestrebt wird, innerhalb δ so schnell vor sich gehen, dass die F dort dauernd praktisch ausgeglichen sind.

Als erstes verlangt nun die Hypothese III, dass im Einklang mit obigen Vorstellungen die senkrecht auf der polarisierten Kathodenfläche stehende Lösungssäule sich in zwei Gebiete teilen lässt: a) ein mit dem Hg-Metall praktisch im Gleichgewicht befindliches Gebiet von $x = 0$ bis $x = \delta$, in dem die partiellen molaren freien Energien aller Bestandteile praktisch konstant sind; dies Gebiet ist als die in

[1]) Theoretisch ragt die Doppelschicht unendlich weit in die Lösung hinein, aber in Wirklichkeit fängt schon in sehr geringem Abstand von der Trennungsfläche die praktisch unveränderte Lösung an. So liegt nach den Berechnungen GOUYS die Dicke der diffusen Doppelschicht zwischen 10^{-7} cm (bei einer Gesamtelektrolytkonzentration von 0·1 mol.) und 10^{-4} cm (für reines Wasser). Siehe H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 3. Aufl., S. 345. Leipzig 1923.

der Lösung gelegene Hälfte der Doppelschicht zu betrachten; und b) ein Gebiet von $x=\delta$ bis $x=\Delta$, in dem die F von ihren Werten bei $x=\delta$ bis zu ihren Werten in der unveränderten Lösung übergehen; dies Gebiet variabler F-Werte wird zweckmässig als die „Polarisationsschicht" bezeichnet. In vielen Fällen wird δ neben Δ zu vernachlässigen sein[1]), sicher im Kapillarelektrometer, wo Δ gleich der Länge l der zwischen dem unteren Meniscus und der Kapillarenmündung liegenden Flüssigkeitssäule sein dürfte ($l \sim 0{\cdot}01$ bis etwa $0{\cdot}1$ cm).

Mit dem erwähnten, mit x variablen elektrischen Potential φ zusammenhängend, besteht zwischen dem Inneren des Metalls und der Lösung an der Stelle $x=\delta$ ein bestimmter Galvanipotentialsprung $\Delta\varphi^P$ (bzw. $\Delta\varphi$ für eine unpolarisierte Elektrode), der schlechthin als das Potential der Doppelschicht bezeichnet wird[2]). Als zweites verlangt nun die Hypothese III, dass dieses $\Delta\varphi^P$ gleich sei dem ganzen in der Kapillare stattfindenden Potentialsprung. Letzterer ist offenbar gleich dem Potential $\Delta\varphi_v - E^P$, des Inneren des kathodischen Hg-Metalls in bezug auf das Innere der unveränderten, bei $x > \Delta$ liegenden Versuchslösung. Hypothese III verlangt also:

$$\Delta\varphi_v - E^P = \Delta\varphi^P \tag{5}$$

oder

$$E^P = \Delta\varphi_v - \Delta\varphi^P. \tag{6}$$

Da $\Delta\varphi_v$ konstant ist, folgt zunächst:

$$dE^P = -d(\Delta\varphi^P),$$

was zu einer Erweiterung der Gleichung (4) führt:

$$\left(\frac{\partial\sigma^P}{\partial E^P}\right)_s = -\left(\frac{\partial\sigma^P}{\partial(\Delta\varphi^P)}\right)_s = e. \tag{7}$$

Aus der Hypothese III ergibt sich ferner, dass E^P als das Potential einer Konzentrationskette ohne Flüssigkeitspotential zu betrachten ist. Denn es ist ganz allgemein:

$$\Delta\varphi^P = E^0 + \frac{RT}{2\mathfrak{F}}\ln a_+^P, \tag{8}$$

wo a_+^P die Aktivität des Hg_2^{++}-Ions bei $x=\delta$ und E^0 das absolute Normalpotential $Hg \mid Hg_2^{++}$ bedeuten. Andererseits ist aber auch:

$$\Delta\varphi_v = E^0 + \frac{RT}{2\mathfrak{F}}\ln a_+,$$

[1]) Vgl. S. 433, Anm. 1. [2]) Von $\Delta\varphi^P$, $\Delta\varphi$ gilt natürlich auch das auf S. 432, Anm. 2 über φ Gesagte.

wo a_+ die Hg_2^{++}-Aktivität in der unveränderten Versuchslösung ist. Daher folgt aus Hypothese III [Gleichung (6)[1]):

$$E^P = \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{a_+}{a_+^P}.$$

Eine einfache Ausdrucksweise erhält Hypothese III auf folgendem Wege. Es sei das an der Stelle $x=\delta$ herrschende elektrische Potential (in bezug auf die unveränderte Lösung) ω genannt; ω ist dann das Potentialgefälle in der Polarisationsschicht. Dann ist ganz allgemein:

$$E^P = \Delta\varphi_v - \Delta\varphi^P - \omega. \tag{10}$$

Mit Gleichung (6) ergibt dies

$$\omega = 0,$$

was, als die kürzeste Ausdrucksweise der Hypothese III, im folgenden hierfür immer benutzt wird.

Hierzu kommt nun noch eine Hypothese IV: Die von der Polarisation hervorgerufenen Konzentrationsänderungen in der Kapillare beschränken sich praktisch auf das *Hg*-Salz; die Konzentrationen aller anderen Bestandteile der Versuchslösung bleiben bis an die Doppelschicht ($x=\delta$) heran (diese ausgenommen) praktisch unverändert.

Durch die Hypothesen III und IV werden sowohl der Potentialsprung der Doppelschicht wie auch die Zusammensetzung der Lösung, mit welcher die Doppelschicht in Berührung steht (d. h. durch welche sie im Sinne der Theorie der Doppelschicht bestimmt wird), eindeutig bestimmt. Speziell für den Fall $M \gg 1$ ermöglicht die Hypothese IV eine genauere Berechnung von m_+^P, der zu a_+^P gehörigen Hg_2^{++}-Molarität, falls m_+ die (stöchiometrische) Hg_2^{++}-Molarität in der Versuchslösung,

---

[1]) Die Grösse $\Delta\varphi_v - \Delta\varphi = \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{a_+}{a_+^P}$ wird häufig als die „Polarisation" bezeichnet (etwa bei A. Eucken, Z. physikal. Ch. **59**, 72. 1907). Dabei wird von a_+^P (bzw. der zu a_+^P gehörigen Konzentration) meist als von der Aktivität (bzw. Konzentration) „an der Kathode", oder „in unmittelbarer Nähe der Kathode" gesprochen. Dass diese Ausdrucksweise ungenau ist, zeigen die obigen Ausführungen. Die (chemische) Aktivität in unmittelbarer Nähe der Kathode ist sicher nicht im allgemeinen $= a_+^P$, denn dort herrscht bei Abwesenheit spezifischer Adsorptionspotentiale und unter der Annahme, dass das Metall bis an die molekulare Trennungsfläche heran vollkommen leitend ist (dass also das ganze $\Delta\varphi^P$ bzw. $\Delta\varphi$ in der Lösung liegt), immer die dem Lösungsdruck der Metallionen entsprechende konstante Aktivität (bzw. Konzentration) (vgl. K. F. Herzfeld, Physikal. Z. **21**, 28. 1920). Ferner sei darauf hingewiesen, dass die Hypothese III auch wie folgt ausgedrückt werden kann: Polarisation = Klemmenspannung.

bekannt ist. In diesem Falle ist ja nach Hypothese IV die Ionenstärke an der Kathode praktisch konstant, und folglich auch nach dem Prinzip der Ionenstärke[1]) der Aktivitätskoeffizient γ_+^P des Hg_2^{++}-Ions. Folglich ergibt Gleichung (9):

$$E^P = \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{m_+ \gamma_+}{m_+^P \gamma_+^P} \sim \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{m_+}{m_+^P}. \qquad (9\,a)$$

Ausser den obigen vier Hypothesen wird noch vorausgesetzt, dass durch die Polarisation bei Anwesenheit eines Fremdelektrolyts kein Amalgam gebildet wird. Diese Voraussetzung als fünfte Hypothese hinzustellen, ist aber nicht notwendig, da sie, wie gleich gezeigt wird, von den Hypothesen III und IV abhängt, und bei Verwendung der Alkalisalze als Fremdelektrolyt stets hinreichend erfüllt sein muss, solange die Abweichungen von den Hypothesen III und IV nicht sehr gross (etliche Zehntel Volt) werden.

Nach LEWIS und KRAUS[2]) ist das Potential der Kette: *Na*, Amalgam 0·2062 % | 1 mol. *NaOH* || N.E. etwa 2·15 Volt. Dann ist in einer Kette: *Na*, Amalgam x % | 1 mol. *NaOH* || N.E., deren Potential P sei, $x \sim \left(0{\cdot}2 \cdot 10^{-\frac{2\cdot15 - P}{0\cdot06}}\right)$ %. Sofern die Hypothesen III und IV gelten, ist aber P mit der angelegten Spannung E_{Kal}^P in einer gegen die N.E. gemessenen Elektrokapillarkurve einer beliebigen 1 mol. *Na*-Salzlösung (fast) identisch. Bei $E_{\mathrm{Kal}}^P = 0{\cdot}50$, was dem (kapillarinaktiven) kapillarelektrischen Maximum entspricht, errechnet sich auf diese Weise der *Na*-Gehalt des kathodischen *Hg* zu $x \sim 2 \cdot 10^{-29}$ %. Bei $E_{\mathrm{Kal}}^P = 1{\cdot}50$ Volt ist $x \sim 2 \cdot 10^{-12}$ %. Da zwischen 1·3 und 1·5 Volt H_2-Abscheidung eintritt, wurde in der folgenden experimentellen Arbeit die Kurve nie weiter als 1·30 Volt verfolgt, was $x \sim 2 \cdot 10^{-15}$ % entspricht. Die Zahlen für *K* lauten ähnlich, da nach LEWIS und KEYES[3]) das Potential der Kette: *K*, Amalgam 2·2216 % | 1 mol. *KOH* || N.E. 2·16 Volt beträgt. Folglich spielt (bei den Alkalimetallen) bis zum Maximum und auch längs eines beträchtlichen Teiles des absteigenden Astes die Amalgambildung höchstwahrscheinlich keine Rolle[4]), wie dies z.B. B. G. MEYER[5]) angenommen hat.

---

[1]) G. N. LEWIS und M. RANDALL, Thermodynamics and the free energy of chemical substances, S. 364 bis 385. New York 1923. [2]) G. N. LEWIS und C. A. KRAUS, J. Am. chem. Soc. **32**, 1463. 1910. [3]) G. N. LEWIS und F. G. KEYES, J. Am. chem. Soc. **34**, 119. 1912. [4]) Sofern kein Wasserstoffamalgam gebildet wird; siehe II. S. 473 bis 475. [5]) G. MEYER, Wied. Ann. **45**, 508. 1892. **53**, 845. 1894. **56**, 680. 1895. **67**, 433. 1899.

Es genügen also allein die erläuterten vier Hypothesen, um, sofern man von der Theorie der vollkommenen Polarisation ausgeht, den Schluss auf den eindeutigen Zusammenhang zwischen Ladungsdichte e der Metalloberfläche, Potentialsprung $\Delta\varphi^P$ der Doppelschicht und Zusammensetzung der Lösung zu ermöglichen, welcher schon lange aus der Elektrokapillarkurve gezogen worden ist. Indessen ist hier nur für die erste Hypothese die experimentelle Begründung bis jetzt erörtert worden. Um zu untersuchen, wie es mit den übrigen bestellt ist, sei zunächst die vom GIBBSschen Adsorptionssatz ausgehende Theorie der Elektrokapillarkurve erörtert.

2. Die Elektrokapillarkurve vom Standpunkt des Gibbsschen Adsorptionssatzes betrachtet.

Man betrachte folgende galvanische Kette:

Hg	Lösung x, in welcher $[Hg_2^{++}] = m_+$	Lösung x, in welcher $[Hg_2^{++}] = m'_+$	Hg.

Die Lösung x ist eine beliebige Lösung, deren Zusammensetzung bis auf den Hg-Salzgehalt konstant bleibt; auf der linken Seite soll die Hg_2^{++}-Molarität den beliebigen konstanten Wert m_+ haben und auf der rechten Seite den Wert m'_+, der zwischen m_+ und Null variiert wird, etwa durch Verdünnung mit der Hg_2^{++}-freien Lösung x. Das System sei deshalb kurz als Verdünnungsversuch (abgekürzt V-Versuch) bezeichnet. Bei eliminiertem Flüssigkeitspotential[1]) variiert das Potential E der Kette nach dem Gesetz der Konzentrationsketten:

$$E = \Delta\varphi_v - \Delta\varphi = \frac{RT}{2\mathfrak{F}} \ln \frac{a_+}{a'_+}, \tag{11}$$

wo $\Delta\varphi_v$ das (konstante) absolute Galvanipotential der Elektrode links, $\Delta\varphi$ das variable der Elektrode rechts, und a_+ und a'_+ die Hg_2^{++}-Aktivitäten links und rechts bedeuten. Mit m'_+ variiert aber auch die Grenzflächenspannung σ des die Lösung rechts berührenden Hg, und zwar gemäss dem GIBBSschen Adsorptionssatz. Der V-Versuch führt also zu einer $\sigma - E$-Kurve, deren thermodynamische Theorie von diesem Satz abhängig ist.

Nun nehme man an, es gelten für das Kapillarelektrometer Fig. 1 die obigen Hypothesen III und IV, wobei man sich jetzt gar nicht darum kümmert, ob die Hypothesen I und II auch gelten oder nicht. Dann ist das Kapillarelektrometer dem V-Versuch offenbar voll-

[1]) Ist in den Lösungen $M \gg 1$, so ist das Flüssigkeitspotential immer ohne weiteres praktisch Null.

kommen äquivalent: es muss die $\sigma^P - E^P$-Kurve mit der $\sigma - E$-Kurve identisch sein. Folglich wird — bei Gültigkeit der Hypothesen III und IV — die auf dem Gibbsschen Satz beruhende Theorie der $\sigma - E$-Kurve eine thermodynamische Theorie auch der Elektrokapillarkurve sein. Diese Theorie sei in den folgenden Abschnitten entwickelt.

Ausser Lösungsmittel *Hg*-Metall und *Hg*-Salz enthalte obige galvanische Kette noch eine beliebige Zahl *i* anderer unabhängiger Bestandteile, von welchen nur vorausgesetzt sei, dass keines in *Hg* merklich löslich ist (wie etwa Metalle), so dass sie alle nur in der Lösung *x* merklich vorhanden sind. Für diesen Fall lautet der Gibbssche Satz für konstante Temperatur:

$$d\sigma = -\Gamma_L \cdot d\bar{F}_L - \Gamma_{Hg} \cdot dF_{Hg} - \Gamma' d\bar{F}' - \Gamma'' d\bar{F}'' - \sum_{i=1}^{i} \Gamma_i \cdot d\bar{F}_i. \quad (12)$$

Die Grössen $\bar{F}$ sind die partiellen molaren freien Energien der gelösten Bestandteile, F_{Hg} die molare freie Energie des *Hg*-Metalls und Γ die Oberflächendichten der betreffenden Bestandteile. Die Glieder $\Gamma_L d\bar{F}_L$, $\Gamma' d\bar{F}'$ und $\Gamma'' d\bar{F}''$ beziehen sich je auf Lösungsmittel, Mercuro- und Mercurisalz.

In Gleichung (12) sind die Γ nicht absolute, sondern nur relative Grössen, was bekanntlich davon herrührt, dass die wirkliche Phasengrenze im allgemeinen keine scharf definierte geometrische Fläche, sondern eine Schicht endlicher und unbekannter Dicke ist[1]). Um einen Nullpunkt für die Γ zu gewinnen, in bezug auf welchen sie bestimmte numerische Werte erhalten, muss innerhalb dieser physikalischen Trennungsschicht eine ideelle, geometrische Trennungsfläche festgelegt werden, deren Lage im allgemeinen willkürlich ist. Diese Festlegung geschieht dadurch, dass Γ für einen der Bestandteile willkürlich gleich Null gesetzt wird. Im vorliegenden Falle wählt man hierzu das Lösungsmittel. Indem man $\Gamma_L = 0$ setzt, erhalten sämtliche anderen Γ nicht nur numerische Werte, sondern auch anschauliche physikalische Bedeutung, da sie den Mengen der betreffenden Bestandteile gleich werden, die pro Quadratzentimeter Grenzflächenvergrösserung dem System zugefügt werden müssen, um sämtliche Konzentrationen unverändert beizubehalten, und zwar gerade ohne dass Lösungsmittel (bzw. der Bestandteil, dessen $\Gamma = 0$ gesetzt worden ist) hinzugefügt wird. Unter diesem Gesichtspunkt fällt in Gleichung (12) das erste Glied fort.

[1]) Vgl. z. B. A. Frumkin, Ergebn. d. exakt. Naturw. 7, 240. 1928.

Das zweite Glied, $\Gamma_{Hg} d\overline{F}_{Hg}$, fällt auch fort, da praktisch reines Hg [kein Amalgam[1])] als Bodenkörper vorausgesetzt wird und deshalb $d\overline{F}_{Hg} = 0$ ist[2]).

Das dritte und vierte Glied der Gleichung (12) sind dadurch verknüpft, dass in der Lösung stets das Gleichgewicht:

$$Hg_2X_2 \rightleftarrows HgX_2 + Hg \qquad (13)$$

herrscht, wo X das (als einwertig angenommene) Anion ist. Aus (13) folgt:

$$\overline{F}' = \overline{F}'' + \overline{F}_{Hg}$$

und, da $d\overline{F}_{Hg} = 0$ ist, auch:

$$d\overline{F}' = d\overline{F}'',$$

so dass man schreiben kann:

$$\Gamma' d\overline{F}' + \Gamma'' d\overline{F}'' = \Gamma_S d\overline{F}', \qquad (14)$$

wo $\Gamma_S = \Gamma' + \Gamma''$ nun die Oberflächendichte des Hg-Salzes (Mercuro- + Mercurisalzes) ist[3]). Nun ist stets in der Lösung:

$$d\overline{F}' = RTd\ln a' = RTd\ln a'_+ \cdot a_-^2, \qquad (15)$$

wo a' die Mercurosalzaktivität, a'_+ die Hg_2^{++}-Ionenaktivität und a_- die Anionenaktivität bedeuten. Von hier ab beschränkt man sich auf den Fall $M \gg 1$. Unter dieser Bedingung ist a_- (in der elektroneutralen Lösung) offenbar praktisch konstant unabhängig von a'_+, so dass $RTd\ln a_-^2 = 0$ ist und man aus Gleichung (15) erhält:

$$d\overline{F}' = RTd\ln a'_+. \qquad (16)$$

---

1) Hier ist die Überlegung S. 436 jedenfalls streng gültig; ihr Ergebnis kann auch so ausgedrückt werden: Man darf bei Gegenwart von Alkalisalz als Fremdelektrolyt bis zu $E = 1{\cdot}5$ Volt „verdünnen", ohne dass die Reaktion

$$2Hg + 2Na^+ = Hg_2^{++} + 2Na,$$

welche zur Amalgambildung führt, merklich eintritt.

2) Ganz streng ist dies nicht: angenommen, es wäre möglich, während m'_+ variiert, die Lösung x vollkommen elektroneutral zu halten ($\varphi = 0$), so würde dabei die elektrische Gesamtladung der Hg-Phase variieren; es darf aber nicht ohne weiteres angenommen werden, dass $\overline{F}_{Hg}$ von der elektrischen Ladung unabhängig ist. Indessen ist der Effekt bestimmt so klein, dass er hier zu vernachlässigen ist, denn er wäre offenbar von derselben Grössenordnung wie die Änderung der EMK eines reversiblen galvanischen Elements, je nachdem die eine oder die andere Elektrode geerdet wird; von solchem Effekt ist aber nichts bekannt. Erst bei viel höheren Aufladungen als den hier betrachteten treten Effekte auf (vgl. z. B. E. H. Greibach, Physic. Rev. 33, 844. 1929).

3) Und zwar ist in erster Annäherung $\frac{\Gamma'}{\Gamma''} = K$, wo K die Gleichgewichtskonstante obiger Reaktion (13) ist (O. Koenig und E. Lange, Z. Elektrochem. 35, 687 bis 688. 1929).

Es ist aber $RTd\ln a'_+$ immer streng gleich $2\mathfrak{F}\cdot d(\Delta\varphi)$, so dass sich aus (14) und (16) ergibt:

$$\Gamma'\cdot dF' + \Gamma''\cdot dF'' = 2\mathfrak{F}\Gamma_S\cdot d(\Delta\varphi). \tag{17}$$

Das letzte Glied der Gleichung (12), $\sum_{i=1}^{i}\Gamma_i\cdot dF_i$ fällt fort im Falle $M \gg 1$, und zwar aus demselben Grund wie das Verschwinden von $RTd\ln a_-$ in Gleichung (15): die variable Hg_2^{++}-Molarität ist so klein im Vergleich mit der Summe der konstanten Molaritäten der anderen Bestandteile, dass für jedes der Bestandteile i gilt:

$$dF_i = RTd\ln a_i = 0.$$

Somit ergibt der Gibbssche Satz für den V-Versuch, allerdings nur im Falle $M \gg 1$:

$$d\sigma = -2\mathfrak{F}\Gamma_S\cdot d(\Delta\varphi),$$

woraus man in Verbindung mit Gleichung (11) erhält:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial E}\right)_s = -\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Delta\varphi}\right)_s = 2\mathfrak{F}\Gamma_S. \tag{18}$$

Rein formal ist $2\mathfrak{F}\Gamma_S$ das elektrische Äquivalent der Oberflächendichte und kann, zunächst nur um die Analogie zur Gleichung (3) und (3a) besser auszudrücken, mit e_S bezeichnet werden.

Bei Gültigkeit der Hypothesen III und IV würde somit für die Elektrokapillarkurve gelten:

$$\frac{\partial\sigma}{\partial E} = -\frac{\partial\sigma}{\partial(\Delta\varphi)} = \frac{\partial\sigma^P}{\partial E^P} = -\frac{\sigma^P}{\partial(\Delta\varphi^P)} = 2\mathfrak{F}\Gamma_S = e_S. \tag{18a}$$

Die experimentelle Bestätigung der Gleichung (18a) für die Elektrokapillarkurve ist Schofield[1]) gelungen. Auf elegante Weise verwendete er die von Patrick[2]) verbesserte Form der Palmaerschen[3]) Tropfelektrode zur direkten quantitativen Messung von Γ_S an einer ständig sich erneuernden Hg-Oberfläche, und zwar in einer Lösung von konstantem H_2SO_4- und Na_2SO_4-, aber wechselndem Hg_2SO_4-Gehalt, wie es der V-Versuch verlangt. Gleichzeitig mass er die entsprechenden Werte von E (in einer galvanischen Kette) und $\frac{\partial\sigma^P}{\partial E^P}$ (im Kapillarelektrometer) gegen eine bestimmte Bezugselektrode. Zwischen den direkt gemessenen Werten von $e_S = 2\mathfrak{F}\Gamma_S$ und $\frac{\partial\sigma^P}{\partial E^P}$ zeigte sich bei den höheren Hg_2SO_4-Konzentrationen (bis zu $E = E^P$

[1]) R. K. Schofield, Phil. Mag. (7) **1**, 641. 1926. [2]) W. A. Patrick, Z. physikal. Ch. **86**, 545. 1914. [3]) W. Palmaer, Z. physikal. Ch. **28**, 257. 1899.

= 0·042 Volt) eine gute Übereinstimmung; die bei den kleineren Konzentrationen auftretenden Abweichungen rührten wahrscheinlich von unvermeidlichen Fehlern in der (dynamischen) Γ_S-Messung her.

Ferner ist, worauf FRUMKIN[1]) aufmerksam gemacht hat, das erwähnte PASCHENsche Ergebnis $E^T = E^{P_{max}}$ auch mit der Gleichung (18a) im Einklang. Die rasch sich erneuernde Berührungsfläche adsorbiert so lange Quecksilberionen, bis die Zusammensetzung der Lösung an der Eintrittsstelle des Strahles dem Zustand $\Gamma_S = 0$ entspricht. Dann muss aber, allerdings erst bei Gültigkeit der Hypothesen III und IV, nicht nur für das Kapillarelektrometer, sondern auch für die Tropfelektrode $\varphi^T = \varphi^{P_{max}}$ werden.

Somit spricht das Experiment für die Richtigkeit beider Ansätze, der Gleichung (3a) sowohl wie der Gleichung (18a), d. h. es wird nahegelegt, dass die (allein unter der Hypothese I aus der Elektrokapillarkurve bestimmbare) Grösse e^P und die (allein unter den Hypothesen III und IV bestimmbare) Grösse e_S identisch sind, und zwar ist diese Identität an die Bedingung $M \gg 1$ geknüpft, für e^P nur, weil anderenfalls die Aufnahme einer Elektrokapillarkurve nicht gut gelingt, aber für e_S ausserdem noch, weil anderenfalls die Gleichung (18a) nicht gilt.

Es sei ferner darauf hingewiesen, dass der als Bestätigung der Gleichung (3a) erwähnte FRUMKINsche Tropfversuch nicht als direkte Bestätigung der Gleichung (18a) angesehen werden kann, da in ihm eben nicht $e_S (= 2\mathfrak{F}\Gamma_S)$, sondern $e^P \left(= \left(\frac{\partial q}{\partial s}\right)_{E^P}\right)$ gemessen wird. Erst nachträglich wäre er auch eine Bestätigung von (18a), nachdem die Identität von e^P und e_S anderweitig, etwa durch die erwähnten Versuche von PELLAT einerseits, SCHOFIELD andererseits und PASCHEN beiderseits bewiesen wäre, so dass bereits irgendeine Bestimmung von e^P zugleich als eine von e_S zu betrachten wäre.

Ein grosser Vorteil des GIBBSschen Ansatzes besteht also in dem Ersatz des wenig anschaulichen e^P durch das physikalisch gehaltvollere e_S. Dieser Vorteil äussert sich besonders darin, dass es nun möglich ist, die wenig anschauliche und schwer beweisbare Hypothese II, welche für den Schluss aus der Neigung der Elektrokapillarkurve auf die Ladungsdichte e der Hg-Oberfläche notwendig war, durch eine viel anschaulichere und plausiblere zu ersetzen:

Hypothese V: Es ist e_S identisch mit e.

---

[1]) A. FRUMKIN, Z. physikal. Ch. **103**, 55. 1923. Ergebn. d. exakt. Naturw. **7**, 243. 1928.

Die Plausibilität dieser Hypothese geht aus folgenden drei Gesichtspunkten hervor:

Erstens: Die durch $\Gamma_L = 0$ definierte ideelle Trennungsfläche fällt mit der wirklichen molekularen Trennungsfläche Hg | Lösung sehr nahe zusammen. Dies folgt daraus, dass in allen im Kapillarelektrometer verwendeten Lösungen die Moldichte (Mol pro Kubikzentimeter) des Lösungsmittels nie sehr von der Moldichte des reinen Lösungsmittels verschieden ist, so dass erhebliche Konzentrationsänderungen des Lösungsmittels in der Nähe der Trennungsfläche nicht auftreten können. Hierdurch wird aber Γ_S sehr nahe gleich dem an der wirklichen molekularen Trennungsfläche wirklich (nicht nur relativ) vorhandenen Überschuss an Hg-Salz.

Zweitens: Das adsorbierte Hg-Salz enthält keine undissoziierten Moleküle. Dies wird, wie FRUMKIN hervorhebt[1]), durch die extrem kleinen Hg-Salzkonzentrationen, welche bei der Aufnahme von Elektrokapillarkurven an der Doppelschicht herrschen [nach Gleichung (9a) errechnet sich $10^{-2} \leq m_+^P \leq$ etwa 10^{-60}] wahrscheinlich gemacht.

Drittens: Im Falle $M \gg 1$ halten sich die adsorbierten Quecksilberionen ($Hg_2^{++} + Hg^{++}$) überhaupt nicht in der Lösung auf, sondern dienen ausschliesslich zur Ladung der Hg-Metalloberfläche[2]). Eine positiv geladene Hg-Oberfläche zieht aus einer Lösung Anionen an und stösst Kationen ab. Enthält die Lösung nur Hg-Salz, so besteht die (negative) Ladung der in der Lösung liegenden Hälfte der Doppelschicht aus einem Überschuss an Anionen und einem Mangel an Hg-Ionen, so dass in diesem Falle Γ_S erst der (algebraischen) Summe des Überschusses an positiven Ladungen im Metall und des Mangels in der Lösung äquivalent wäre. Setzt man aber einen anderen Elektrolyten, etwa ein Kaliumsalz, hinzu, so werden nun auch K^+-Ionen abgestossen, der Mangel an Hg-Ionen also zum Teil durch einen Mangel an K^+-Ionen ersetzt. Im Falle $M \gg 1$ schliesslich wird offenbar die abstossende Wirkung praktisch ganz auf die Kationen des Fremdelektrolyts beschränkt und es wird Γ_S der Ladung der Metalloberfläche wirklich äquivalent sein. Für eine negativ geladene Hg-Fläche ($e < 0$) gilt dasselbe: Im Falle

[1]) A. FRUMKIN, Ergebn. d. exakt. Naturw. 7, 244, 245, 254. 1928. [2]) Auf Grund des BOLTZMANNschen e-Satzes rechnerisch durchgeführt ist dieser dritte, auf die Äquivalenz von Γ_S und e zielende Gesichtspunkt von K. F. HERZFELD (Physikal. Z. 21, 28. 1920). Siehe auch D. L. CHAPMAN, Phil. Mag. 25, 475. 1913.

$M \gg 1$ wird die (positive) Belegung in der Lösung aus Kationen des Fremdelektrolyts und einem Mangel an Anionen bestehen[1]).

Es ist nun ersichtlich, dass der im GIBBSschen Satz wurzelnde Ansatz mehr Auskunft über die Elektrokapillarkurve zu geben imstande ist, als der aus der Vorstellung der vollkommenen Polarisierbarkeit hervorgehende. Denn erstens gelangt man nach GIBBS zu demselben Resultat — der Identifizierung der Neigung der Elektrokapillarkurve mit der Ladungsdichte von *Hg* in Berührung mit einer bestimmten Lösung — und zwar unter Weglassung der Hypothese I und Ersatz der wenig anschaulichen Hypothese II durch Hypothese V, die zugleich anschaulich und plausibel ist. Zweitens aber gibt nach GIBBS die Elektrokapillarkurve selbst ohne die Hypothese V (bzw. II) über die Doppelschicht Auskunft, nämlich eine vollständige Kenntnis der *Hg*-Salzadsorption bei $M \gg 1$.

Indessen beruht aber die Anwendbarkeit des GIBBSschen Satzes ganz und gar auf den Hypothesen III und IV, den einzigen der fünf Hypothesen, die hier noch nicht entweder als überflüssig gezeigt oder genügend begründet worden sind, und die hiermit an den Brennpunkt des Interesses treten.

3. Die zwei Voraussetzungen für einwandfreie Elektrokapillarkurven.

Sofern eine gegebene $\sigma^P - E^P$-Kurve mit der entsprechenden $\sigma - E$-Kurve identisch ist, soll sie als einwandfrei bezeichnet werden. Dann sind die Hypothesen III und IV, die, wie gezeigt, zu dieser Identität führen, die zwei Voraussetzungen für einwandfreie Elektrokapillarkurven. Deswegen sollen die Hypothesen III und IV immer kurz „die zwei Voraussetzungen“ genannt sein[2]).

Nun sind bisher die angegebenen Versuche als Bestätigungen betrachtet worden, sowohl dieser Voraussetzungen wie auch der Glei-

[1]) FRUMKIN macht darauf aufmerksam, dass die dem absteigenden Ast entsprechenden negativen Γ_S-Werte nur sehr schwer ohne die Annahme zu erklären sind, dass diese Werte (wenigstens annähernd) einer Elektronenladung der *Hg*-Oberfläche äquivalent sind (Ergebn. d. exakt. Naturw. 7, 244 bis 245. 1928).

[2]) Die zwei Voraussetzungen sind die notwendigen und hinreichenden Bedingungen dafür, dass die Doppelschicht in der Kapillare in jeder Hinsicht mit der im *V*-Versuch identisch ist. Aber für die Identität (bloss der Gestalt nach) einer $\sigma^P - E^P$- mit der entsprechenden $\sigma - E$-Kurve stellen sie nur hinreichende, nicht die notwendigen und hinreichenden Bedingungen dar. Unter diesem Sachverhalt leidet der Wert unserer Betrachtungsweise aber nicht, da, wie S. 447—448 ersichtlich, man im Falle $M \gg 1$ die gleichzeitige Erfüllung gerade dieser Voraussetzungen zu erwarten hat.

chung (18), deren Anwendung auf die Elektrokapillarkurve [Gleichung (18a)] erst durch Gültigkeit dieser Voraussetzungen ermöglicht wird. Hier aber wird folgender strengerer Gesichtspunkt eingenommen:

Entweder werden die zwei Voraussetzungen als erfüllt angenommen; dann sind die erwähnten Versuche Bestätigungen des theoretischen Inhalts der Gleichung (18), also des auf den V-Versuch angewandten GIBBSschen Satzes.

Oder aber es wird dieser Inhalt als richtig angenommen; dann sind dieselben Versuche als Belege für die Gültigkeit der Voraussetzungen zu betrachten.

Hier wird die erstere Betrachtungsweise gewählt, weil es wertvoll ist, in diesem Falle und überhaupt Bestätigungen des GIBBSschen Satzes zu haben[1]). Dann ist man aber genötigt, eigens für die zwei Voraussetzungen Beweise zu suchen, und zwar unabhängig von irgendeiner Theorie der Elektrokapillarkurve.

4. Prüfungsmöglichkeiten der zwei Voraussetzungen für einwandfreie Elektrokapillarkurven.

Der idealste Weg, festzustellen, ob das Kapillarelektrometer mit dem V-Versuch übereinstimmt, wäre wohl der direkte Vergleich. Ein solcher Vergleich ist von BENNEWITZ und DELIJANNIS[2]) als notwendig erkannt und von FRUMKIN und OBRUTSCHEWA[3]) durchgeführt worden, wobei zur σ-Messung die Methode des Tropfengewichts benutzt wurde. Die gefundene $\sigma-E$-Kurve stimmte mit der entsprechenden σ^P-E^P-Kurve leidlich überein. Diese Beweismethode ist aber in praxi mangelhaft, weil sie sich nur über etwa das erste Drittel des gesamten für die Elektrokapillarkurve in Frage kommenden E^P-Bereichs erstrecken kann[4]), und es zudem nicht sicher ist, ob die kleinen, von FRUMKIN

[1]) Von der Gültigkeit der Gleichung (18) für den V-Versuch hängt der ganze Weiterausbau der Elektrokapillarität ab, so z. B. die Anwendung auf organische Dipole (G. GOUY, vor allem A. FRUMKIN, Z. Physik **35**, 792. 1926) und Amalgame (A. FRUMKIN, Ergebn. d. exakt. Naturw. **7**, 268. 1928). Über anderweitige Bestätigungen des GIBBSschen Satzes siehe A. FRUMKIN (Z. physikal. Ch. **116**, 466, 498. 1925), dagegen aber J. W. MCBAIN und G. P. DAVIES (J. Am. chem. Soc. **49**, 2230. 1927) und R. DU BOIS (J. Am. chem. Soc. **51**, 3534. 1929). [2]) K. BENNEWITZ und A. DELIJANNIS, Z. physikal. Ch. **125**, 144. 1927. [3]) A. FRUMKIN und A. OBRUTSCHEWA, Z. physikal. Ch. **138**, 245. 1928. [4]) Weil man durch blosse Verdünnung die notwendigen kleinen Hg_2^{++}-Konzentrationen nicht reproduzierbar herstellen kann, so mussten z. B. FRUMKIN und OBRUTSCHEWA sogar von m'_+ = etwa 10^{-7} abwärts bis etwa 10^{-19} die Konzentrationsverkleinerung nicht durch Verdünnung, sondern durch kleine KOH-Zusätze bewirken. Hier liegt der eigent-

und OBRUTSCHEWA gefundenen Abweichungen von mangelnder Erfüllung der Voraussetzungen oder Fehler in der (dynamischen) σ-Messung herrühren. Um weiter zu kommen, ist man also auf indirekte Methoden angewiesen.

Einen Ausgangspunkt hierfür bietet nun die von A. EUCKEN[1]) entwickelte Theorie der kathodischen Polarisation einer reversiblen Elektrode erster Art. EUCKEN beschränkt sich auf den Fall der H_2-Elektrode in HCl-Lösungen mit und ohne Zusatz von KCl als Fremdelektrolyt. Jedoch lassen sich seine Betrachtungen leicht auf eine beliebige Elektrode erster Art (z. B. $Hg \mid Hg_2^{++}$) mit und ohne Zusatz eines beliebigen Fremdelektrolyts mit gemeinsamem Anion ausdehnen. Zwecks Anwendung auf das Kapillarelektrometer ist dies im folgenden geschehen.

Es seien c_1, c_2, c_3; n_1, n_2, n_3; U_1, U_2, U_3 und v_1, v_2, v_3 die Volumenkonzentrationen, die Wertigkeiten, die Beweglichkeiten (Geschwindigkeiten in cm · sec^{-1} bei einem Potentialgefälle von 1 Volt · cm^{-1}) und Geschwindigkeiten in cm · sec^{-1} des potentialbestimmenden Kations, des Fremdelektrolytkations und des gemeinsamen Anions, alle in der Entfernung x von der als eben gedachten Kathodenoberfläche. Das elektrische Potential an der Stelle x sei φ. Unter der Annahme, dass überall die Gesetze der idealen Lösung gelten und auf die Ionen ausser den osmotischen nur noch elektrostatische Kräfte wirken, lauten die Ionenbewegungsgleichungen für diesen (eindimensionalen) Fall:

$$\frac{U_1 RT}{c_1 n_1 \mathfrak{F}} \frac{\partial c_1}{\partial x} + U_1 \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -v_1, \tag{19a}$$

$$\frac{U_2 RT}{c_2 n_2 \mathfrak{F}} \frac{\partial c_2}{\partial x} + U_2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -v_2, \tag{19b}$$

$$\frac{U_3 RT}{c_3 n_3 \mathfrak{F}} \frac{\partial c_3}{\partial x} - U_3 \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -v_3. \tag{19c}$$

Nun soll der Fall betrachtet werden, in dem der Depolarisationsstrom ausschliesslich von den potentialbestimmenden Ionen getragen wird, ausser welchen keine anderen als an der Kathode abgeschieden angenommen werden. Dann gilt im stationären Zustand:

---

liche Grund, warum man zur Erforschung der Doppelschicht in dem fraglichen Konzentrationsbereich auf das Kapillarelektrometer, indem die Verdünnung durch Konzentrationspolarisation bewirkt wird, angewiesen ist.

[1]) A. EUCKEN, Z. physikal. Ch. **59**, 72. 1907.

$$\left.\begin{aligned} v_1 &= -\frac{I}{q c_1 n_1 \mathfrak{F}} \\ v_2 &= 0 \\ v_3 &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

wo q den Kathodenquerschnitt bedeutet. Unter Einführung von (20) und darauffolgende Integration von (19b) und (19c) zwischen $x = \delta$ und $x = \Delta$ ergibt sich ganz allgemein für das Potentialgefälle ω in der Polarisationsschicht $\Delta - \delta$:

$$\omega = \frac{RT}{n_2 \mathfrak{F}} \ln \frac{c_2^\infty}{c_2^P} = \frac{RT}{n_3 \mathfrak{F}} \ln \frac{c_3^P}{c_3^\infty} = \frac{RT}{n_3 \mathfrak{F}} \left(\ln \frac{N}{M} - \ln \frac{c_1^\infty}{c_1^P} \right),^{1)} \tag{21}$$

wobei sich die Überschriften ∞ und P auf die Verhältnisse in der unveränderten Lösung (bei $x \geqq \Delta$) und bei $x = \delta$ beziehen; nach der Definition auf S. 425 ist dann $M = \frac{c_3^\infty}{c_1^\infty}$. N in Gleichung (21) ist als $N = \frac{c_3^P}{c_1^P}$ definiert. Nun wird angenommen, dass in der Polarisationsschicht Elektroneutralität herrscht, dass also für $\delta \leqq x < \infty$:

$$n_1 c_1 + n_2 c_2 = n_3 c_3$$

ist, eine Bedingung, die sehr weitgehend erfüllt sein dürfte[2]). Aus dieser Bedingung, aus den Definitionen von M und N und aus Gleichung (21) ergibt eine kurze Rechnung:

$$\frac{n_3 N^2 - n_1 N}{n_3 M^2 - n_3 M} = \left(\frac{c_1^\infty}{c_1^P} \right)^{2\ 3)}. \tag{22}$$

Nun kann bei kathodischer Polarisation die Konzentration des potentialbestimmenden Ions bei $x = \delta$ nur verkleinert sein, d. h. es ist immer $\frac{c_1^\infty}{c_1^P} \geqq 1$. Hieraus und aus Gleichung (22) folgt, dass, sobald $M > 1$ ist, auch $N \geqq M$ ist. Nun betrachte man den Fall $M \gg 1$ (etwa $M \geqq 10^3$, wie es im Kapillarelektrometer sein muss). In diesem Falle ist $n_1 M$ gegen $n_3 M^2$, also erst recht $n_1 N$ gegen $n_3 N^2$ zu vernachlässigen, so dass man aus Gleichung (22) erhält:

---

[1]) Vgl. A. Eucken, loc. cit., Gleichung (14), (15) und zweite Gleichung von oben, S. 89.

[2]) In seiner molekulartheoretischen Berechnung des Kapillarelektrometers hat K. F. Herzfeld den Raumladungseffekt in der Kapillare berücksichtigt und gezeigt, dass er von geringem Einfluss ist (Physikal. Z. **21**, 61. 1920).

[3]) Vgl. A. Eucken, loc. cit., vierte Gleichung von unten, S. 88. Diese Gleichung ist bei Anwesenheit von Fremdelektrolyt immer gültig, verliert aber offenbar ihre Bedeutung bei völliger Abwesenheit desselben $\left(\text{bei } M = N = \frac{n_1}{n_3}\right)$.

$$\frac{N}{M} \cong \frac{c_1^\infty}{c_1^P},$$

also erst recht:

$$\ln\frac{N}{M} = \ln\frac{c_1^\infty}{c_1^P}. \tag{22a}$$

Gleichung (22a) in (21) gesetzt ergibt aber:

$$\omega = 0, \tag{23}$$

ein Ergebnis, das Eucken in dem von ihm untersuchten Spezialfall experimentell bestätigt hat[1]).

Für den Fall völliger Abwesenheit von Fremdelektrolyt, d. h. bei $M = \frac{n_1}{n_3} = N$ kann ω als Funktion von E^P berechnet werden. In diesem Falle ergibt Gleichung (21):

$$\omega = -\frac{RT}{n_3 \mathfrak{F}} \ln\frac{c_1^\infty}{c_1^P}.$$

Da aber nach Gleichung (10):

$$E^P = \Delta\varphi_v - \Delta\varphi^P - \omega \tag{10}$$

ist und ausserdem:

$$\Delta\varphi_v - \Delta\varphi^P = \frac{RT}{n_1 \mathfrak{F}} \ln\frac{c_1^\infty}{c_1^P}$$

ist, so erhält man für ω bei Abwesenheit von Fremdelektrolyt:

$$\omega = -\frac{n_1}{n_1 + n_3} E^P = -\varepsilon E^P\,{}^{2)}. \tag{24}$$

Es ergibt sich ein endliches ω, und zwar stets negativ bei positivem E^P, wie dies ja auch zu erwarten wäre.

Es ist also nur im Falle $M \gg 1$ die Erfüllung der ersten Voraussetzung (Hypothese III) für die Übereinstimmung von Kapillarelektrometer und V-Versuch zu erwarten. Die Theorie verlangt aber ferner, dass nur bei $M \gg 1$ auch die zweite Voraussetzung (Hypothese IV) erfüllt sei, denn bei $\omega = 0$ folgt aus Gleichung (21):

$$c_2^P = c_2^\infty \quad \text{und} \quad c_3^P = c_3^\infty. \tag{25}$$

Es bleiben also die Konzentrationen des Fremdelektrolytkations und des gemeinsamen Anions bis an die Doppelschicht ($x = \delta$) heran unverändert. In diesem Falle müssen dann auch die Konzentrationen irgendwelcher anderer Bestandteile — etwa organischer Nichtelektrolyte — auch praktisch unverändert bleiben, und somit die zweite Voraussetzung vollständig erfüllt sein. Nach dieser Theorie werden

---

[1]) A. Eucken, loc. cit., S. 116. [2]) Bei Eucken (loc. cit.) ist stets $n_1 = n_2 = n_3 = 1$, so dass er $\omega = -\frac{\varphi^P}{2}$ erhält (Eucken, loc. cit., S. 78).

also beide Voraussetzungen gleichzeitig erfüllt, und zwar nur bei $M \gg 1$[1]).

Physikalisch ist dieses Ergebnis [Gleichung (23) und (25)] so zu verstehen, dass das elektrische Feld in der Polarisationsschicht, welches dort im allgemeinen ein Potentialgefälle ω und ein Konzentrationsgefälle selbst der Ionen, die nicht am Stromtransport beteiligt sind, hervorruft, im Falle $M \gg 1$ praktisch nicht zustande kommen kann, da es von den vielen überschüssigen Ladungen so gut wie vollständig neutralisiert wird. Infolgedessen sind auch die Aussagen der Gleichungen (23) und (25) unabhängig von der Annahme, welche den Ionenbewegungsgleichungen (19) zugrunde liegt, dass nämlich die Ionen den idealen Lösungsgesetzen gehorchen[2]). Der Zweck dieser Annahme ist es, den Polarisationsvorgang etwas idealisiert in den Gleichungen (19) bis (22) zu beschreiben, welche es ermöglichen, zu den im Grenzfall $M \gg 1$ von dieser Annahme unabhängigen Beziehungen (23) und (25) auf einfachem Wege zu gelangen.

Für die exakte Gültigkeit der Gleichung (24) dagegen ist das ideale Lösungsgesetz wieder notwendig: fällt es fort, so hat ε eben einen von $\frac{n_1}{n_1 + n_3}$ verschiedenen positiven Wert.

Unter Berücksichtigung der immer vorhandenen Abweichung vom idealen Lösungsgesetz ergibt sich also, dass im Grenzfall $M \gg 1$ die zwei Voraussetzungen praktisch erfüllt wären, dass aber im allgemeinen $\left(\frac{n_1}{n_3} \leq M < \infty\right)$ ein endliches, negatives Potentialgefälle

[1]) Vgl. S. 443, Anm. 2. Es sei hier ferner zusammenfassend auf die dreifache Notwendigkeit der experimentellen Bedingung $M \gg 1$ hingewiesen: nur bei $M \gg 1$ (1) ist die genaue Ausführung der kapillarelektrischen Messung gut möglich, (2) gilt die Gleichung (18) für den V-Versuch, (3) sind die zwei Voraussetzungen (wahrscheinlich) erfüllt und gilt somit auch Gleichung (18a). Allerdings lä[illegible]h, wie II. S. 467 u. 468 ersichtlich, der Umstand (1) auf den Umstand (3) zurüc[illegible]n. Schliesslich sei hier darauf aufmerksam gemacht, dass das Ergebnis der [illegible]UCKENschen Theorie die Zweifel über die Rolle der Amalgambildung beseitigt, denn es können ihr zufolge die Abweichungen von der Erfüllung der zwei Voraussetzungen bei $M \gg 1$ jedenfalls nicht erheblich sein. Dann aber gibt die auf diese Erfüllung fussende Berechnung S. 436 sicher die richtige Grössenordnung für den Na- oder K-Gehalt des Hg. [2]) D. h. es ist die Wirkung des Fremdelektrolyts bei Polarisation analog der, welcher zufolge ein Flüssigkeitspotential von der Art $\frac{x_1 \text{ mol. } HCl}{y \text{ mol. } KCl} \Big| \frac{x_2 \text{ mol. } HCl}{y \text{ mol. } KCl}$, wobei y viel grösser als x_1 und x_2 ist, verschwindend klein ist; diese Wirkung aber ist nicht vom idealen Lösungsgesetz abhängig.

ω ($\varepsilon E^P \leqq \omega \leqq 0$, $\varepsilon > 0$) vorhanden sei, das mit abnehmendem M und zunehmendem E^P numerisch zunimmt (algebraisch abnimmt), also:

$$\omega = f(E^P, m, M) \leqq 0, \tag{26a}$$

derart, dass:

$$\frac{\partial \omega}{\partial M} > 0, \quad \frac{\partial \omega}{\partial E^P} < 0. \tag{26b}$$

Obwohl somit das ideale Lösungsgesetz als notwendige Bedingung für die Gültigkeit der Beziehungen (23), (25) und (26) ausscheidet, ist dies nicht der Fall für die in Gleichung (20) ausgedrückte Annahme, dass der Depolarisationsstrom nur von den potentialbestimmenden Ionen getragen wird; denn sobald sich die Ionen des Fremdelektrolyts am Strom beteiligen, können Potential- und Konzentrationsgefälle entstehen. Solange die potentialbestimmenden Kationen viel edler als die übrigen sind (vgl. S. 436), ist bei kleinen E^P-Werten diese Annahme praktisch erfüllt. Über die Frage aber, bis zu welchen E^P-Werten sich diese Gültigkeit wirklich erstreckt, lässt sich erst auf Grund einer Untersuchung der empirischen Stromspannungskurve des Kapillarelektrometers, die in der folgenden Mitteilung II. S. 470—475 geführt wird, näheres aussagen. Vorausgeschickt sei, dass auch diese Aussagen noch keine Entscheidung der Frage herbeiführen, aber die Ansicht, dass längs des grössten Teils der Elektrokapillarkurve die Hg_2^{++}-Ionen die einzigen Stromträger seien, zweifelhaft erscheinen lassen. Dabei ist es aber durchaus möglich, dass die Abweichungen von der Erfüllung der zwei Voraussetzungen, welche hierdurch hervorgerufen sein könnten, noch unwesentlich sind, was aber nur experimentell entschieden werden könnte.

Somit ist durch die Euckensche Theorie keine sichere a priori-Entscheidung darüber möglich, ob und inwiefern im Falle $M \gg 1$ die zwei Voraussetzungen wirklich erfüllt sind; die Beantwortung dieser Frage ist ein experimentelles Problem und die Theorie macht es bis jetzt höchstens nur wahrscheinlich, dass sie zu bejahen ist. Dafür lässt aber die Theorie noch einen Weg erkennen, die Frage experimentell zu prüfen.

Sind nämlich die in Gleichung (23), (25) und (26) ausgedrückten allgemeinen Aussagen der Theorie wahr, so muss, solange M sich oberhalb einer gewissen unteren Grenze bewegt, die auf eine gegebene Bezugselektrode, etwa die N.E., bezogene Elektrokapillarkurve einer gegebenen Fremdelektrolytlösung konstanter Molarität m_e von der Hg_2^{++}-Molarität m_+ unabhängig sein; nimmt aber m_+ bei konstantem m_e

so weit zu, dass M unter die besagte Grenze fällt, so muss die Gestalt der Elektrokapillarkurve irgendwie von m_+ (bzw. M) abhängig werden[1]). Ein derartiges Verhalten der Elektrokapillarkurve bei konstantem m_e und variablem m wäre daher eine Bestätigung der EUCKENschen Theorie und somit der durch sie nahegelegten Hypothese, dass bei $M \gg 1$ die zwei Voraussetzungen stets erfüllt seien.

Diese Prüfungsmethode kann durch Ausnutzung einer weiteren Möglichkeit des Kapillarelektrometers noch ergänzt werden: Selbstverständlich muss die einwandfreie $\sigma^P - E^P_{\text{Kal}}$-Kurve nicht nur von m_+, sondern auch von der beliebig variierbaren Länge l der Elektrolytsäule in der Kapillare unabhängig sein. Zwar sagt die EUCKENsche Theorie nichts aus über eine Abhängigkeit des ω bzw. der Konzentrationsänderungen in der Polarisationsschicht von Δ $(=l)$. Jedoch ist schon in einem Falle eine Abhängigkeit der Elektrokapillarkurve von l experimentell gefunden worden[2]). Auch hat HERZFELD[3]), allerdings unter einer Reihe weiterer Annahmen, eine Abhängigkeit des σ^P von l vorausgesagt, so dass die Untersuchung der l-Abhängigkeit jedenfalls sehr angebracht erscheint.

Das vollständige Kriterium, nach welchem die Elektrokapillarkurven zu prüfen wären, heisst also: bleibt bei konstanter Fremdelektrolytmolarität m_e die Hg_2^{++}-Molarität m_+ unterhalb einer bestimmten Grenze, so soll die $\sigma^P - E^P_{\text{Kal}}$-Kurve von m_+ und l unabhängig sein; überschreitet m_+ aber diese Grenze, so soll die Kurve irgendwie variieren, vor allem mit m_+, möglicherweise auch mit l; die von m_+ und l unabhängigen Kurven, und nur diese, könnten als einwandfrei betrachtet werden. Es sei aber darauf hingewiesen, dass ein derartiges Verhalten der Elektrokapillarkurve nur eine notwendige, noch keine hinreichende Bedingung für die Erfüllung der zwei Voraussetzungen bei $M \gg 1$ ist, und dass es folglich noch als kein absolutes, sondern höchstens als ein sehr weitgehendes Kriterium für die Übereinstim-

---

[1]) Wenn nicht gerade die Abweichungen von den zwei Voraussetzungen sich in ihrem Einfluss auf die Gestalt der Elektrokapillarkurve immer gerade aufheben sollten, was äusserst unwahrscheinlich wäre. [2]) O. KOENIG und E. LANGE, Z. Elektrochem. **35**, 692. 1929. [3]) K. F. HERZFELD, Physikal. Z. **21**, 66. 1920. HERZFELD leitet ab, dass die Formel für σ^P ein additives Glied $RTl \cdot \ln c_1^x$ enthält, welchem zufolge bei Zunahme von l σ^P längs der ganzen Kurve zunehmen müsste. Nun ist ein derartiges Verhalten nirgends in der Literatur beschrieben und entspricht auch nicht dem Ergebnis von KOENIG und LANGE, wo die $\sigma^P - E^P$-Kurve mit zunehmendem l nach rechts verschoben wurde, und zwar ohne Änderung des $\sigma^{P_{\max}}$-Wertes.

mung von Kapillarelektrometer und V-Versuch im Falle $M \gg 1$ zu betrachten ist. Was aber diesem Kriterium an absoluter Gültigkeit abgeht, gewinnt es an Genauigkeit in der experimentellen Anwendung, denn die Methode besteht nicht etwa darin, dass die kapillarelektrischen Messungen mit anderen, meist weniger genauen, verglichen werden, sondern es ist ihre Genauigkeit durch die sehr beträchtliche der kapillarelektrischen Messungen selbst bedingt.

Über die Art der zu erwartenden Variation der Elektrokapillarkurve mit m_+ lässt sich näheres kaum voraussagen, da sie sowohl von ω wie von den Konzentrationsänderungen im Fremdelektrolyt bedingt sein wird, der Einfluss des letzten Faktors aber im allgemeinen unbekannt ist. Der einzige Weg bleibt das Experiment. Versuche mit einem sehr genau arbeitenden Kapillarelektrometer, die hier entwickelte Prüfungsmethode allgemein durchzuführen und die Art der Variation festzustellen, sind im Gange. In der folgenden Mitteilung wird das Kapillarelektrometer beschrieben und einige vorläufige Ergebnisse mitgeteilt.

Zusammenfassung.

1. Die Theorie der vollkommen polarisierten Elektrode führt zu der Gleichung:

$$\left(\frac{\partial \sigma^P}{\partial E^P}\right)_s = \left(\frac{\partial q}{\partial s}\right)_{E^P}. \tag{3}$$

Es wird gezeigt, dass die Anwendung dieser Gleichung auf die Elektrokapillarkurve, sowie der häufig aus ihr gezogene Schluss auf den eindeutigen Zusammenhang zwischen Neigung der Elektrokapillarkurve, Ladungsdichte e der Hg-Oberfläche, Potentialsprung $\Delta\varphi^P$ der Doppelschicht und Zusammensetzung der Lösung auf folgenden vier Hypothesen beruht:

I. Die Kathode des Kapillarelektrometers ist praktisch vollkommen polarisierbar; für das Kapillarelektrometer gilt somit die Gleichung (3).

II. Es ist $\left(\frac{\partial q}{\partial s}\right)_{E^P} = e^P$ praktisch gleich der mittleren elektrischen Ladungsdichte, e, der die Lösung berührenden Hg-Metalloberfläche ($q_{Ls} = f(E^P)$).

III. Der Potentialsprung in der Kapillare findet praktisch ausschliesslich in einer an der Grenzfläche Hg | Lösung vorhandenen Doppelschicht statt ($E^P = \Delta\varphi_v - \Delta\varphi^P$, $\omega = 0$).

IV. Die von der Polarisation hervorgerufenen Konzentrationsänderungen in der Kapillare beschränken sich praktisch auf das *Hg*-Salz; die Konzentrationen aller anderen Bestandteile der Versuchslösung bleiben bis an die Doppelschicht ($x = \delta$) heran praktisch konstant.

2. Der GIBBSsche Adsorptionssatz wird auf ein System angewandt, das aus *Hg* im Gleichgewicht mit einer Lösung besteht, in der nur die *Hg*-Salzmolarität variiert wird, während die Molaritäten der anderen Bestandteile konstant bleiben (*V*-Versuch). Bei Gegenwart von viel überschüssigem Fremdelektrolyt ($M \gg 1$, wo M das Verhältnis der gesamten Anionenkonzentration der Versuchslösung zu der Hg_2^{++}-Konzentration ist) führt diese Anwendung zu der Gleichung:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial E} = -\frac{\partial \sigma}{\partial \Delta \varphi} = 2\mathfrak{F}\Gamma s = e_s. \tag{18}$$

Es wird gezeigt, dass bei Gültigkeit allein der Hypothesen III und IV die Gleichung (18) auch für die Elektrokapillarkurve gilt, welche somit (bei dieser Gültigkeit) zu einer vollständigen Kenntnis der *Hg*-Salzadsorption an der Grenzfläche *Hg* | Lösung im Falle $M \gg 1$ führen würde.

3. Es wird darauf hingewiesen, dass die Hypothese V: e_s ist identisch mit e, plausibel ist, und dass daher der GIBBSsche Satz zum selben Resultat führt wie die Theorie der vollkommen polarisierten Elektrode, und zwar auf sichererem Wege, da die Hypothese I fortfällt und die Hypothese II durch die plausible Hypothese V ersetzt wird.

4. Da die Anwendbarkeit des GIBBSschen Satzes auf der Hypothese III und IV beruht, werden als einwandfreie Elektrokapillarkurven solche definiert, für welche diese Hypothesen gelten; die Hypothesen III und IV sind daher als die zwei Voraussetzungen für einwandfreie Elektrokapillarkurven zu betrachten.

5. Auf Grund der von A. EUCKEN entwickelten Theorie der kathodischen Polarisation wird gezeigt, dass im Falle $M \gg 1$ eine praktische Erfüllung der zwei Voraussetzungen zu erwarten wäre.

6. In der Form folgender Voraussage führt die EUCKENsche Theorie zu einer Methode zur experimentellen Prüfung der zwei Voraussetzungen bei $M \gg 1$: „bleibt bei konstanter Fremdelektrolytmolarität m_e die Hg_2^{++}-Molarität m_+ unterhalb einer bestimmten Grenze, so soll die $\sigma^P - E^P_{\mathrm{Kal}}$-Kurve von m_+ und l ($l =$ Länge der Elektrolytsäule in der Kapillare) unabhängig sein; überschreitet m_+ aber

diese Grenze, so soll die Kurve irgendwie variieren, zumal mit m_+, möglicherweise auch mit l." Nur die von m_+ und l unabhängigen Kurven könnten als einwandfrei betrachtet werden.

7. Es wird gezeigt, dass bei Verwendung von Alkalisalz als Fremdelektrolyt die Amalgambildung bei der Elektrokapillarkurve höchstwahrscheinlich keine Rolle spielt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Laboratoriums des Staates zu München begonnen. Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. K. FAJANS für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen und Herrn Privatdozent Dr. E. LANGE für viele wertvolle Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Berkeley, California. September 1930.

Zur Kenntnis des Kapillarelektrometers und der Elektrokapillarkurve. II.

Experimentelle Prüfung einiger mit der Theorie zusammenhängender methodischer Fragen.

Von

F. O. Koenig[1]).

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 2. 12. 30.)

In der vorliegenden experimentellen Arbeit wird zuerst ein für genaue Messungen unter Temperaturkontrolle geeignetes Kapillarelektrometer beschrieben. Der Einfluss von m_+, l und dem Kapillarenmaterial (Glas oder Quarz) auf die Gestalt der Elektrokapillarkurve von KNO_3-Lösungen wird experimentell untersucht; die Resultate stimmen mit der Euckenschen Theorie überein. Die Elektrokapillarkurve von 1 mol. KNO_3 erweist sich für $m_+ \leq 6\cdot4 \cdot 10^{-3}$ als einwandfrei. Das Scheitern der kapillarelektrischen Messung bei Abwesenheit von viel Fremdelektrolyt wird auf das in solchen Fällen in der Polarisationsschicht auftretende Potentialgefälle zurückgeführt. Der Depolarisationsstrom wird experimentell untersucht und an Hand der Daten wird gezeigt, dass im Kapillarelektrometer die potentialbestimmenden Hg-Ionen wahrscheinlich nur einen kleinen Teil des Stromes tragen; welche Ionen den Hauptanteil tragen, bleibt aber nach Erwägung verschiedener Möglichkeiten noch unklar. Schliesslich wird gezeigt, dass die Abweichungen der Elektrokapillarkurve von der einwandfreien Gestalt viel grösser sind, als die häufig als Mass dieser Abweichungen angesehenen Produkte IW (I = Depolarisationsstrom, W = Widerstand der unpolarisierten Kapillare).

Einige am Schluss der vorausgehenden Arbeit entwickelte methodisch-theoretische Fragen werden im folgenden einer experimentellen Prüfung unterzogen.

1. Versuchsmethodik.

Elektrodengefässe. Das verwendete Kapillarelektrometer ist in Fig. 2 schematisch dargestellt. In dem Kasten i steht das besonders für die Bestimmung von $\sigma^P - E^P$-Kurven unter Temperaturkontrolle[2]) geeignete Elektrodengefäss g. Das 2 mm weite Glasrohr j,

---

[1]) F. O. Koenig zur Zeit National Research Fellow der Rockefeller Foundation an der Universität California, Berkeley, California, U.S.A. [2]) Die Ergebnisse, die speziell über die Temperaturveränderlichkeit von Elektrokapillarkurven mit diesem Apparat erhalten worden sind, sind schon auszugsweise veröffentlicht worden (O. Koenig und E. Lange, Z. Elektrochem. **35**, 686. 1929); ein ausführlicher Bericht folgt.

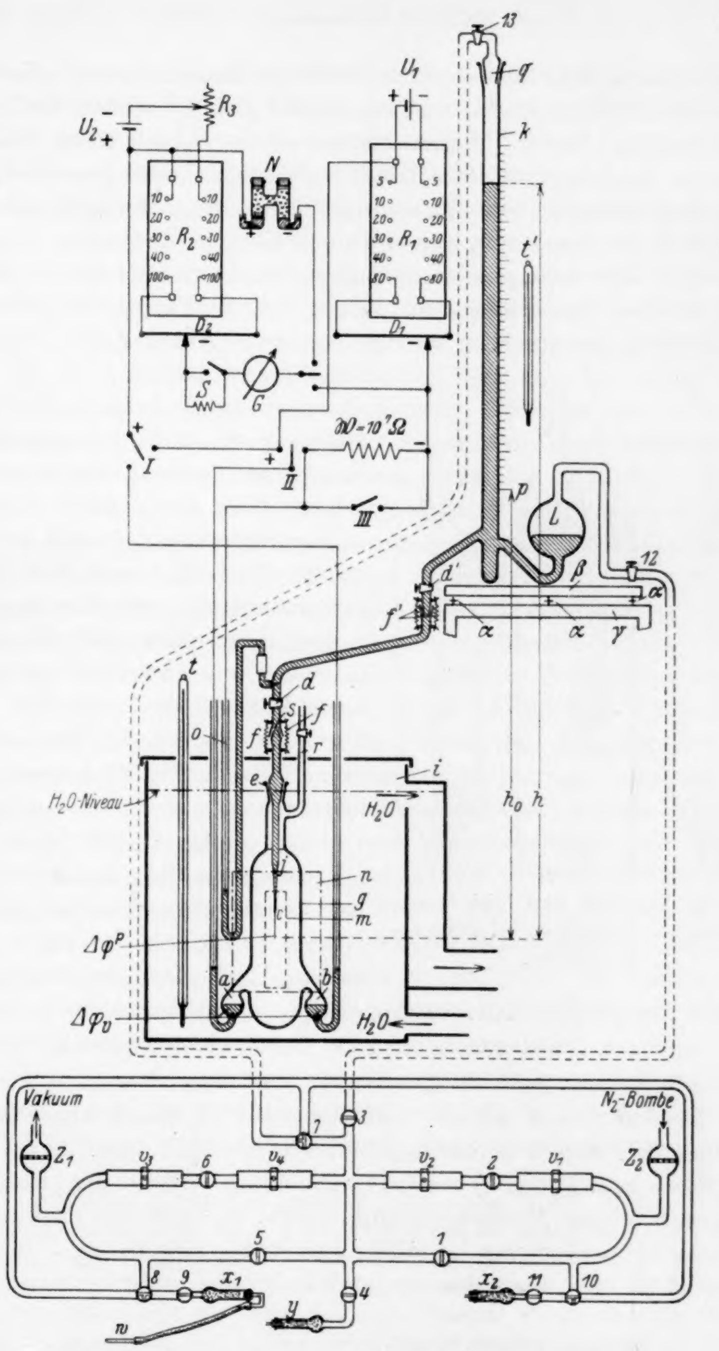


Fig. 2. Schema des verwendeten Kapillarelektrometers.

welches an seinem unteren Ende die in die Versuchslösung tauchende Kapillare *c* trägt, ist bei *e* in das Gefäss *g* eingeschliffen und durch den von den Federn *ff* zusammengehaltenen ungefetteten Schliff *s* mit der *Hg*-Säule variabler Höhe verbunden. Diese Anordnung *fsf* und der sorgfältig geschliffene ungefettete Hahn *d* ermöglichen es, auf die von ZEHNDER[1]) angegebene Weise die Kapillaren *c* auszuwechseln oder auch eine Glaskapillare durch eine solche aus Quarz zu ersetzen. Die ähnliche Anordnung *d'f's'f'* (Fig. 2) ermöglicht es, nötigenfalls das Stück *ss'* aus der Apparatur vorübergehend zu entfernen. Das Gefäss *g* ist mit dem aus einem eingeschmolzenen Objektträger bestehenden planparallelen Fenster *m* versehen, das die scharfe Beobachtung von *c* durch das (als zu *m* senkrecht angebracht zu denkende) Fernrohr ermöglicht. Das mit einem Hahn versehene Kapillarrohr *r* dient dazu, den Gasdruck über der Lösung in *g* auf dem jeweiligen Atmosphärendruck, der auch über dem oberen *Hg*-Meniscus in dem Rohr *k* (Fig. 2) herrscht, zu halten.

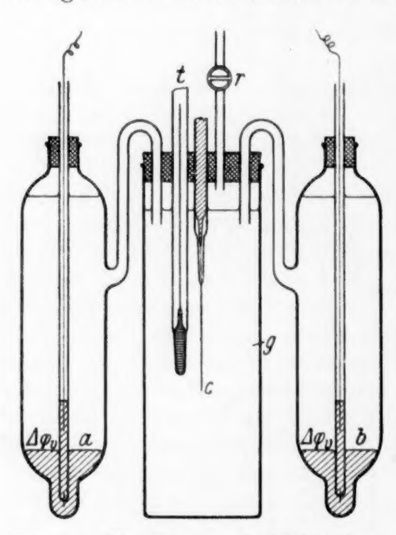


Fig. 3. Kapillare und Elektrodengefässe für Messungen bei Zimmertemperatur.

Es wurden auch Messungen ohne besondere Temperaturkontrolle bei Zimmertemperatur ausgeführt. Hierzu wurde die in Fig. 3 dargestellte Anordnung benutzt, in der *g* eine planparallele Küvette viereckigen Querschnitts ist, in welche die Kapillare, Elektrodenheber usw. durch einen viereckig zurechtgeschnittenen Gummistopfen eingeführt werden.

Prüfung der Anode auf Unpolarisierbarkeit. Das Potential wird zwischen der *Hg*-Elektrode *a* (Fig. 2 bzw. 3) und der *Hg*-Masse in *ckl* (Fig. 2) angelegt. Die mit *a* vollkommen identische, aber unbeteiligte Elektrode *b* (Fig. 2 bzw. 3) dient zur Prüfung der Unpolarisierbarkeit von *a*, indem zuerst das zwischen *a* und *c* angelegte Potential, dann das hierdurch zwischen *b* und *c* hervorgerufene

---

[1]) L. ZEHNDER, Z. Instr. **30**, 274. 1910.

gemessen wird. Am Anfang eines Versuchs war die Differenz (*ac—ab*) stets Null (±0·0001 Volt); bekam *ac—ab* während des Versuchs einen anderen (endlichen) Wert, so war dieser daher gleich der an *a* durch die Polarisation hervorgerufenen Potentialänderung.

Zur Untersuchung verwendet wurden ausschliesslich $Hg_2(NO_3)_2$-haltige, mit sehr wenig HNO_3 (um das Ausfallen von basischem *Hg*-Salz zu verhindern) versetzte KNO_3-Lösungen, so dass *ab* immer Elektroden erster Art mit Hg_2^{++} als potentialbestimmendem Ion waren. Es stellte sich heraus, dass, solange $m_+ > 10^{-4}$ war, die Differenz (*ac—ab*) nie mehr als 0·0001 Volt betrug. Bei $m_+ = 10^{-4}$ zeigte sich längs der ganzen Kurve eine konstante Differenz (*ac—ab*) von 0·0002 Volt, und bei $m_+ =$ etwa 10^{-8}, wie es in der nach Krüger und Krumreich[1]) durch Stehenlassen von 1 mol. KNO_3 über *Hg*-Metall bereiteten Lösung der Fall ist[2]), ergaben sich Differenzen von etwa 0·006 Volt, so dass die von diesen Autoren verwendete Bezugselektrode wohl nicht ganz frei von zusätzlichen Polarisationserscheinungen ist. In diesem Falle stimmte auch das indirekt gemessene Potential $ab = 0{\cdot}006$ Volt mit der Differenz (*ab—ac*) überein. Nach Unterbrechung des Stromes zwischen *a* und *c* blieb das Potential *ab* längere Zeit bestehen, konnte aber immer durch 12stündigen Kurzschluss von *a* und *b* vernichtet werden. Es scheint also, dass allgemein die Konzentration des potentialbestimmenden Ions in einer als Anode des Kapillarelektrometers verwendeten Bezugselektrode grösser sein muss als etwa 10^{-4}, damit die Anode noch praktisch unpolarisierbar ist. Hieraus folgt, dass die grosse Mehrzahl der in der Literatur angegebenen Messungen[3]) von diesem Fehler frei sind, da als Bezugselektroden fast immer die Normalelektrode (N.E.) oder eine Elektrode $Hg \mid Hg_2SO_4$, $^1/_2$ mol. Na_2SO_4 benutzt worden sind, in welchen das potentialbestimmende Ion (Cl^-, SO_4^{--}) etwa 10^4mal konzentrierter als notwendig ist.

Temperaturregulierung. Hierfür wird das Gefäss *g* (Fig. 2, zusammen mit den Verbindungsstellen *Cu*, *Hg* in den Leitungen zu den Elektroden) in Wasser von der gewünschten Temperatur in den

[1]) F. Krüger und H. Krumreich, Z. Elektrochem. **19**, 617. 1913. [2]) Durch Messungen der Kette *Hg*, 1 mol. $KNO_3 \parallel$ NE. wurde festgestellt, dass sich eine *Hg*-Salzkonzentration von etwa 10^{-8} schon nach einigen Stunden in der KNO_3-Lösung einstellt. [3]) Vor allen G. Gouy (Ann. Chim. et Physique (7) **29**, 145. 1903. (8) **8**, 291. 1906. (8) **9**, 75. 1906), ferner A. Frumkin (Z. physikal. Ch. **103**, 43. 1923), wo *Ag*, 0·1 mol. $AgNO_3$-Elektroden benutzt werden.

Kasten *i* (Fig. 2) getaucht. Dieses Wasser wird mit der Geschwindigkeit von etwa 3 Liter pro Minute von einem tiefer als Kasten *i* sitzenden Thermostaten in den Kasten *i* hineingepumpt und fliesst von diesem in den Thermostaten zurück. Die Anordnung gestattet Messungen von 25° bis 60° C, und zwar ist die in *i* erzielte Temperaturkonstanz etwa 0·05° bei 25° und 0·15° bei 60°. Der Thermostat steht auf dem Boden und etwa 2 m von der Kapillare entfernt, um Erschütterungen derselben möglichst zu vermeiden. Es ist auch möglich, Versuche bei etwa 10° auszuführen, indem man durch den Kasten *i* Leitungswasser schickt, dessen Temperatur (in München) mehrere Tage lang innerhalb 0·2° konstant bleibt.

Beobachtung der Kapillare. Die vordere und hintere (zur Zeichnungsebene parallele) Wand des Kastens *i* sind beide mit planparallelen Fenstern *n* versehen. Hinter dem hinteren Fenster dient eine in Filtrierpapier gewickelte 60-Volt-Birne zur Beleuchtung. Vor dem vorderen Fenster befindet sich das erwähnte Beobachtungsfernrohr, welches eine hundertteilige Okularskala hat, von der 1 Skalenteil 0·04 mm entspricht. Es wird der oberste Strich der parallel zum (umgekehrten) Kapillarenbild gestellten Skala auf die Kapillarenspitze eingestellt.

Einstellung der *Hg*-Säule. Die *Hg*-Säule befindet sich in dem 1 cm weiten Glasrohr *k* (Fig. 2). Um Verunreinigung des *Hg* durch Gummischlauch zu vermeiden, wird die Höhe *h* nicht durch Heben und Senken eines *Hg*-Reservoirs (Fig. 1), sondern durch Variieren des Gasdruckes im Reservoir *l* (Fig. 2) geändert. Dieses Reservoir ist in Holzwatte gepackt, um es vor Schwankungen der Zimmertemperatur zu schützen. Der Gasdruck wird durch eine Stickstoffbombe mit Druckreduzierventil (nicht gezeichnet) hergestellt. Die im untersten Teil der Fig. 2 gezeichnete Anordnung dient zur Gasdruckregulierung in *l*. Diese Anordnung besteht aus den einfachen Glashähnen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 11 und den Dreiweghähnen 7, 8, 10, die durch Glasröhren und durch die Ventile v_1, v_2, v_3, v_4 auf die gezeichnete Weise miteinander und mit den Gasräumen in *l* (durch Hahn 12) und *k* (durch Hahn 13) verbunden sind. Die Ventile v_1, v_2, v_3, v_4 bestehen aus 9 cm langen Stücken von Vakuumschlauch, durch welche je ein Seidenfaden durchgezogen ist, und die mit Schraubenquetschhähnen zusammengepresst werden können. Dadurch wird eine Art eines sehr feinen Regulierventils hergestellt. Die grobe Regulierung geschieht durch Hereinlassen von N_2 durch Hahn 1, Herauslassen durch Hahn 4,

die feine durch die Hähne 2 (zwischen v_1 und v_2) und 6 (zwischen v_3 und v_4). Die letzte Einstellung geschieht immer durch Hereinlassen gerade der richtigen Gasmenge durch Hahn 2, worauf Hahn 3 sofort geschlossen wird. Die übrigen Hähne dienen zu den beim Füllen der Kapillare mit *Hg*, Ausspülung mit der Lösung usw. notwendigen grossen Druckveränderungen in *k* und *l*. Unerlässlich zur Prüfung der Richtigkeit einer Einstellung sind kleine vorübergehende Erschütterungen des *Hg*-Säulendruckes, die durch kurzes Saugen an dem mit dem Mundstück *w* (Fig. 2) aus Glasrohr versehenem Gummischlauch vorzunehmen sind. Die Stellen, wo die Apparatur der Atmosphäre frei geöffnet ist, sind durch die mit Baumwollwatte gefüllten Chlorcalciumröhrchen X_1, X_2, y gegen Staubeintritt geschützt. Die Verbindungsstellen mit dem Vakuum (Wasserstrahlpumpe) und dem Druckreduzierventil der N_2-Bombe sind durch die Jenaer Glasfilter z_1 und z_2 geschützt. Die unerlässliche Gasdichtigkeit wird durch Umwickeln aller Verbindungsstellen zwischen Glasrohr und Gummischlauch mit Kupferdrähten, sowie der Hahnschlüssel mit kräftigen Gummibändern gesichert. Das ganze ist so angeordnet, dass man gleichzeitig die Druckregulierungsapparatur mit der rechten Hand betätigen, an *w* saugen und durch das Fernrohr die Bewegungen des unteren Meniscus verfolgen kann. Nach einiger Übung gelingt es, mit diesem Apparat den Meniscus genau und rasch einzustellen.

Die Messung der Höhe der *Hg*-Säule geschieht mittels einer hinter dem Rohr *k* angebrachten versilberten Glasskala, welche 3 cm breit, 100 cm lang und in Millimeter geteilt ist. Mit Hilfe eines am Rohr *k* entlang gleitenden Nonius (in Fig. 2 nicht gezeichnet) wird die Stelle des Meniscus auf der Skala, also die Grösse $(h-h_0)$, wo h_0 die Niveaudifferenz zwischen dem unteren Meniscus und dem ersten Strich der Skala (*p*, Fig. 2) bedeutet, auf 0·01 cm abgelesen. Das für alle an derselben Stelle derselben Kapillare eingestellten *Hg*-Säulen konstante h_0 wird mit einem Lineal auf 0·1 cm genau gemessen. Somit sind die relativen Änderungen in σ^P zehnmal genauer bekannt als die absoluten σ^P-Werte, die infolge der Ungenauigkeit in h_0 einen in jeder Versuchsreihe systematischen Fehler von 0·1 bis 0·2 % haben. Jede $(h-h_0)$-Messung wird, wie bei Gouy[1]), für die kapillare Depression des oberen *Hg*-Meniscus und für den auf dem unteren Meniscus lastenden, von der Lösung herrührenden hydrostatischen Druck korri-

[1]) G. Gouy, Ann. Chim. et Physique (7) **29**, 145. 1903.

giert, ausserdem wird der Betrag, der notwendig ist, die ganze Säule h auf 25° C zu reduzieren, zu $(h-h_0)$ (algebraisch) addiert. Falls die kapillarelektrischen Messungen bei anderer als Zimmertemperatur ausgeführt werden, wird letzterer Betrag für die ungleichmässig temperierte Säule unter der Annahme berechnet, dass der Teil der Säule zwischen dem unteren Meniscus bis zum Hahn d (Fig. 2 und 3) die Temperatur des Wassers in i hat, und der übrige Teil die an dem in Halbgrade geteilten Thermometer t' abgelesene Zimmertemperatur.

Elektrische Messungen. Zur Anlegung des Potentials E^P zwischen a und c dient als Stromquelle der 2-Volt-Akkumulator U_1 (Fig. 2), der Gefällsdraht D_1 vom Widerstand etwa 6·5 Ω und der Widerstandssatz R_1. Indem man in Stufen von je 5 Ω die links in R_1 eingeschalteten Widerstände vermehrt und die rechts vermindert, nimmt E^P zu; die Feinregulierung geschieht durch Abzweigung an D_1. Wenn nicht gemessen wird, so werden a und c durch den Schalter II immer kurz geschlossen. Der Schalter III dient dazu, bei der später zu beschreibenden Messung des Depolarisationsstromes den grossen Widerstand $\mathfrak{W}$ ein- und auszuschalten; er bleibt bei der Aufnahme der Elektrokapillarkurve stets geschlossen.

Zur Messung des zwischen a und c angelegten E^P, wie auch des Potentials zwischen b und c dient die Poggendorfsche Anordnung, aus dem Akkumulator U_2, dem Regulierwiderstand R_3, dem Widerstandssatz R_2 und dem Messdraht D_2 bestehend. D_2 wurde sorgfältig geeicht, so dass man auf $\pm 0{\cdot}0001$ Volt messen kann. Bei der Einstellung des Messstromes wurde die Temperaturveränderlichkeit des Cd-Normalelements (mit festem $CdSO_4{}^8/_3H_2O$) berücksichtigt. Als Nullinstrument wurde das mit Schutzwiderstand S und Ableselaterne (nicht gezeichnet) versehene Spiegelgalvanometer G von der Empfindlichkeit $6 \cdot 10^{-9}$ Amp. benutzt.

Da die geschilderte Apparatur die unmittelbare Bestimmung nur von $\sigma^P - E^P$-Kurven ermöglicht, es aber in vorliegender Arbeit auf den Vergleich von $\sigma^P - E^P_{\text{Kal}}$-Kurven ankommt, so wurde bei jeder Kurvenbestimmung noch das Potential $(\Delta\varphi_v - \Delta\varphi_{\text{Kal}})$ der Kette: Hg | Versuchslösung || N.E. bei 25° C bzw. Zimmertemperatur gemessen, um nach

$$E^P_{\text{Kal}} = E^P - (\Delta\varphi_v - \Delta\varphi_{\text{Kal}})$$

die gesuchte $\sigma^P - E^P_{\text{Kal}}$-Kurven zu erhalten. Dabei wurde zur möglichst vollständigen Eliminierung des Flüssigkeitspotentials nach Vorschrift

von OSTWALD-LUTHER-DRUCKER[1]) eine möglichst konzentrierte Lösung von KNO_3 mit 15 Molproz. $NaNO_3$ zwischen die Elektroden geschaltet.

Behandlung der Kapillaren und Aufnahme der Kurven. Die auswechselbaren Kapillaren werden aus Thermometerrohr von 0·1 bis 0·3 mm lichter Weite nach Vorschrift ZEHNDERS[2]) gezogen, mit *Hg* gefüllt und in die Versuchslösung gebracht. Nachdem die innere Wand der Kapillare durch mehrmaliges Hochsaugen der Versuchslösung bis zu 1 bis 3 cm von der Kapillarenspitze gründlich benetzt worden ist, wird sie auf Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit der Einstellung des unteren Meniscus geprüft. Diese Eigenschaften hängen in erster Linie von einer sauberen, glatten, annähernd (aber nicht ganz) zylindrischen Innenwand ab, sodann von einer Reihe zum Teil unübersehbarer Faktoren, so dass man selbst nach einiger Übung meist erst unter mehreren Kapillaren eine wirklich gute erhält. Die hier benutzten Kapillaren hatten Durchmesser zwischen 10 und 30 μ.

In der Handhabung wurden die von GOUY[3]) angegebenen Vorsichtsmassregeln befolgt. Für jede untersuchte Lösung wurde eine neue Kapillare verwendet, die vor der Messung etwa 8 Tage lang in der Versuchslösung tauchend gehalten wurde, da nach einer von uns bestätigten Beobachtung GOUYS[3]) sich die neuen Kapillaren erst schnell, dann langsam ausweiten, was sich in einer Abnahme der dem kapillarelektrischen Maximum entsprechende Höhe $(h-h_0)$ bemerkbar macht. Ob diese Erscheinung von Löslichkeit, Temperaturhysterese oder Quellung des Glases herrührt, ist noch unklar.

Die Elektrokapillarkurve wird aufgenommen, indem man der Reihe nach verschiedene E^P-Werte anlegt, diese misst und jedesmal den unteren Meniscus auf einen bestimmten Strich der eingestellten Fernrohrskala bringt. Darauf liest man die Säulenhöhe $(h-h_0)$ nebst Zimmertemperatur und Kuppenhöhe des oberen Meniscus ab. Nachdem alles einmal abgelesen ist, wird kontrolliert, ob der untere Meniscus sich noch an der richtigen Stelle befindet (an *w*, Fig. 2, saugen), was meist der Fall ist. Hat sich aber der Meniscus verschoben, so ist entweder eine plötzliche Temperaturschwankung im Zimmer oder zu rasche Einstellung schuld. Die Reproduzierbarkeit des für ein be-

---

[1]) OSTWALD-LUTHER-DRUCKER, Physikochemische Messungen, 5. Aufl., S. 582. Leipzig 1931. [2]) L. ZEHNDER, Z. Instr. **30**, 274. 1910. [3]) G. GOUY, Ann. Chim. et Physique (7) **29**, 145. 1903.

stimmtes E^P eingestellten $(h-h_0)$ betrug durchweg $\pm 0{\cdot}01$ bis $0{\cdot}02$ cm bei einer Gesamthöhe $h = 60$ bis 120 cm.

Bestimmung von σ^P in absoluten Einheiten. Sofort nach beendigter Untersuchung einer gegebenen Lösung wurde die Kapillare nach der Methode Gouys mit 0·005 mol. Na_2SO_4 geeicht[1]), um die direkt gemessenen h-Werte auf absolute σ^P-Werte umzurechnen (siehe S. 423 der vorhergehenden Mitteilung I) und den Radius der Kapillare zu bestimmen [Mitteilung I, Gleichung (1)]. Um die Kapillare aus der Versuchslösung in die Eichlösung zu bringen, wird sie zuerst durch mehrmaliges Hochsaugen (wie bei der ersten Benetzung) von sehr schwach mit HNO_3 angesäuertem destilliertem Wasser gründlich ausgespült und mehrere Stunden in destilliertes Wasser tauchend gehalten. Dann wird sie in die 0·005 mol. Na_2SO_4-Lösung getaucht, mit dieser gründlich ausgespült und über Nacht stehen gelassen. Dann wird die Höhe des Maximums in dieser Lösung bei Zimmertemperatur bestimmt. Diese Höhe wird mit Hilfe des von Gouy bestimmten Temperaturkoeffizienten des $\sigma^{P_{max}}$ [2]) für 0·005 mol. Na_2SO_4 auf die Höhe für 18° C reduziert. Wird letztere mit H bezeichnet, so errechnet sich nach Gouy aus jedem, bei beliebiger Temperatur an derselben Stelle derselben Kapillare gemessenen h-Wert der entsprechende σ^P-Wert zu:

$$\sigma^P = \frac{426 \cdot 7}{H} \cdot h \,\mathrm{Dyn} \cdot \mathrm{cm}^{-1},$$

worin allerdings die Temperaturveränderlichkeit des Kapillarenradius vernachlässigt wird, was aber in vorliegender Arbeit neben dem erwähnten systematischen Fehler in h keine Rolle spielt.

Versuchsmaterialien und Lösungen.

Hg wurde gereinigt, indem man es zuerst in feinem Strahl durch saure 5%ige $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung fallen liess, dann durch Auswaschen mit Wasser und Destillation.

$Hg_2(NO_3)_2$ wurde hergestellt durch Auflösen des reinen *Hg* in reiner Salpetersäure von de Haën, Eindampfen mit überschüssigem *Hg* bis zur Kristallisation, einmaliges Umkristallisieren aus reiner ver-

---

[1]) G. Gouy, Ann. Chim. et Physique (7) **29**, 145. 1903. Ann. Physique (9) **6**, 25. 1916. [2]) Wird h^{max} für 0·005 mol. Na_2SO_4 bei 18° gleich 1000·0 gesetzt, so ist nach Gouy der mittlere Temperaturkoeffizient zwischen 12° und 52°: $\frac{d\,h^{max}}{d\,t} = -0{\cdot}39$; (Ann. Chim. et Physique (8) **9**, 138. 1906).

dünnter Salpetersäure, scharfes Absaugen auf einen Jenaer Glasfilter und Aufbewahrung im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure.

Als KNO_3 wurde das reinste de Haënsche Präparat „zur Analyse mit Garantieschein" benutzt.

Die Versuchslösungen von bestimmtem Gehalt an KNO_3, HNO_3 und $Hg_2(NO_3)_2$ wurden hergestellt, indem man zunächst gewogene Mengen von KNO_3- und HNO_3-Lösungen bekannter Zusammensetzung zusammengab. In dieser Lösung von bekanntem KNO_3- und HNO_3-Gehalt wurde dann annähernd die für einen bestimmten $Hg_2(NO_3)_2$-Gehalt notwendige Menge des $Hg_2(NO_3)_2$-Präparats aufgelöst. Die Lösung wurde dann 3 Stunden mit Hg geschüttelt, 3 Tage lang stehen gelassen, worauf ihr Hg_2^{++}-Gehalt durch Wägung von ausgefälltem Hg_2Cl_2 bestimmt wurde. Durch gewichtsmässige Verdünnung entweder mit H_2O- oder KNO_3-Lösung konnten dann weitere Lösungen beliebiger Zusammensetzung hergestellt werden.

2. Ergebnisse betreffs Elektrokapillarkurven.

a) In Lösung mit 1·0 mol. KNO_3.

Die Elektrokapillarkurven einer Reihe von 1·0 mol. KNO_3-Lösungen wurden bei verschiedenen m_+- und l-Werten aufgenommen, in Kapillaren, deren Radien zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ und $7 \cdot 10^{-4}$ lagen. Tabelle 1 zeigt, dass innerhalb der untersuchten m_+- und l-Gebiete die Maxima konstant sind.

Tabelle 1.

Kurve	t °C	m_{KNO_3}	m_{HNO_3}	m_+	l cm	$E_{\text{Kal}}^{P_{\max}}$ Volt	$\sigma_{18°}^{P_{\max}}$ Dyn · cm⁻¹
1	25·0	1·0	$6 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$	0·04	$0{\cdot}560 \pm 0{\cdot}001$	$421{\cdot}1 \pm 0{\cdot}5$
2	25·0	1·0	$6 \cdot 10^{-3}$	$3{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$	0·04	$0{\cdot}560 \pm 0{\cdot}001$	—
3	$\overline{24}$	1·0	0	etwa 10^{-8}	0·10	$0{\cdot}559 \pm 0{\cdot}003$	—
4	$\overline{21}$	1·0	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0·16	$0{\cdot}559 \pm 0{\cdot}003$	$420{\cdot}7 \pm 0{\cdot}5$
5	$\overline{22}$	1·0	$6 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	0·16	$0{\cdot}558 \pm 0{\cdot}003$	$420{\cdot}7 \pm 0{\cdot}5$
6	$\overline{20}$	1·0	$6 \cdot 10^{-3}$	$6{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$	0·16	$0{\cdot}561 \pm 0{\cdot}003$	$420{\cdot}7 \pm 0{\cdot}5$

Der Strich über den vier letzten t-Werten bedeutet, dass die Versuche bei der betreffenden mittleren Zimmertemperatur ausgeführt worden sind. Die $E_{\text{Kal}}^{P_{\max}}$-Werte stimmen mit dem von GOUY für „reines" 1·0 mol. KNO_3 bei $l =$ etwa 0·02 cm gefundenen Wert von 0·56 überein. Die gemessenen, auf 18° C reduzierten $\sigma^{P_{\max}}$-Werte sind auch innerhalb der Versuchsfehler von l und m_+ unabhängig, stimmen aber mit

dem Gouyschen Wert 422·2 nur bis auf etwa 0·3 % überein; worauf diese systematische Diskrepanz beruht, ist noch unklar. Die letzten drei Kurven (4, 5 und 6) der Tabelle 1 wurden nacheinander an derselben Stelle derselben Kapillare (aus Quarz) bestimmt. Fig. 4, in der

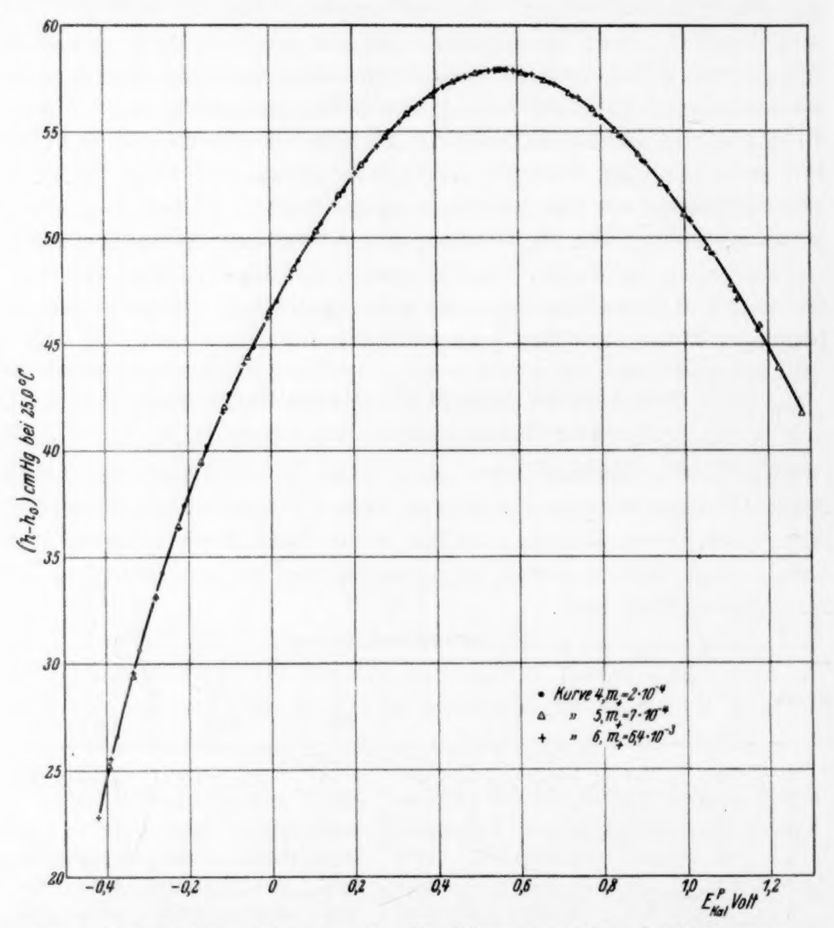


Fig. 4. Zur Unabhängigkeit der $\sigma^P - E^P_{Kal}$-Kurve von 1·0 mol. KNO_3 von m_+.

sie zusammen aufgetragen sind, zeigt, dass nicht nur die Maxima, sondern auch die ganzen Kurven von m_+ unabhängig sind.

Versuche, festzustellen, ob und wie sich die Elektrokapillarkurve bei höheren m_+-Werten als $6{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$ mit m_+ ändert, sind beabsichtigt. Dass ein Effekt vorhanden ist, geht aus dem unten beschriebenen

Versuch mit 0·08 mol. KNO_3 hervor, und ist ferner schon aus der erwähnten Arbeit von KRÜGER und KRUMREICH[1]) sicher zu schliessen; diese Autoren stellten fest, dass die Elektrokapillarkurven von

$$1{\cdot}00 \text{ mol. } KNO_3 + 0{\cdot}0727 \text{ mol. } HNO_3 + 5\cdot 10^{-3} \text{ mol. } Hg_2(NO_3)_2$$

und

$$1{\cdot}00 \text{ mol. } KNO_3 + 0{\cdot}0727 \text{ mol. } HNO_3 + 5\cdot 10^{-2} \text{ mol. } Hg_2(NO_3)_2$$

ein „wenig asymmetrischer" als die von „reinem" ($m_+ =$ etwa 10^{-8}) 1·00 mol. KNO_3 sind. Weitere Daten über diese zwei Kurven wurden leider nicht angegeben, so dass man über die Art der m_+-Veränderlichkeit der Kurve von 1·0 mol. KNO_3 noch nichts Sicheres aussagen kann. In der Tatsache aber, dass bei $m_+ > 6{\cdot}3\cdot 10^{-3}$ eine Veränderlichkeit auftritt, und in der Tabelle 1 und Fig. 4 liegt jetzt schon gerade das auf Grund der EUCKENschen Theorie vorausgesagte Verhalten der Elektrokapillarkurve vor. Folglich ist, soweit sich nach dieser Theorie beurteilen lässt, die Elektrokapillarkurve von 1·0 mol. KNO_3 bis zu $m_+ =$ etwa $6\cdot 10^{-3}$ einwandfrei. Dies Ergebnis macht es auch sehr wahrscheinlich, dass alle in „reinen" 1 mol. Elektrolytlösungen der Alkalisalze bestimmten Kurven einwandfrei sind.

Es sei noch erwähnt, dass, um festzustellen, ob die in Quarz bestimmten Kurven 4, 5 und 6 mit den in Glas bestimmten wirklich übereinstimmen, nach Beendigung der Messungen die Kapillarenspitze abgebrochen und ihr Durchmesser im Mikroskop direkt gemessen wurde; es ergab sich $(11{\cdot}7 \pm 0{\cdot}4)\cdot 10^{-4}$ cm. Der aus der $h^{\max}$-Bestimmung mit 0·005 mol. Na_2SO_4 berechnete Durchmesser war $11{\cdot}9\cdot 10^{-4}$ cm. Diese gute Übereinstimmung in Verbindung mit den Daten der Tabelle 1 zeigte, dass die in Quarzkapillaren bestimmten Kurven mit denen in Glas identisch sind, dass also die Elektrokapillarkurve von dem Kapillarmaterial unabhängig ist. Die Beweglichkeit des Meniscus ist aber hiervon nicht unabhängig: in Quarz ist er immer viel träger als in Glas; es muss eine neue Quarzkapillare mehrere Tage in der Versuchslösung stehen, bevor man in ihr den Meniscus überhaupt reproduzierbar einstellen kann, während eine Glaskapillare fast sofort funktioniert.

b) In Lösungen mit 0·08 mol. KNO_3.

Bei 25° C wurden die Elektrokapillarkurven zweier 0·08 mol. KNO_3-Lösungen verschiedenen $Hg_2(NO_3)_2$-Gehalts sorgfältig aufgenommen. Tabelle 2 zeigt eine Differenz in den $E_{\text{Kal}}^{P_{\max}}$-Werten:

---

[1]) F. KRÜGER und H. KRUMREICH, Z. Elektrochem. **19**, 620. 1913.

Tabelle 2.

Kurve	m_{KNO_3}	m_{HNO_3}	m_+	r cm	l cm	$E_{Kal}^{P_{max}}$ Volt	$\sigma_{18°}^{P_{max}}$ Dyn · cm^{-1}
7	0·08	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$8{\cdot}26 \cdot 10^{-4}$	0·04	0·519 ± 0·001	425·5 ± 0·5
8	0·08	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0·04	0·530 ± 0·001	—

Die zwei Kurven wurden in verschiedenen Kapillaren aufgenommen. Leider wurde die eine Kapillare (Kurve 8) zerbrochen, bevor die Eichung mit 0·005 mol. Na_2SO_4 ausgeführt werden konnte, so dass nicht die ganzen Kurven, sondern nur ihre $E_{Kal}^{P_{max}}$-Werte verglichen werden können. Es ist aber unwahrscheinlich, dass die beobachtete Variation in $E_{Kal}^{P_{max}}$ von der Differenz in den Kapillarenradien herrührt, da das polarisierte System ja wesentlich eindimensional bedingt ist, d. h. der Radius in erster Linie nur den Flächeninhalt und nicht die für den Zustand massgebenden Verhältnisse in der Polarisationsschicht $\Delta - \sigma (= l)$ bestimmt. Ferner spielt die kleine variable HNO_3-Konzentration sicher keine Rolle. Folglich rührt der Unterschied in den Maxima höchstwahrscheinlich von der Variation in m_+ her. Dieser Schluss wird bekräftigt durch den Vergleich mit den Gouyschen Messungen, die bei 18° C und $l = 0{\cdot}02$ cm in Kapillaren von etwa $8 \cdot 10^{-4}$ cm (wie bei Kurve 7), und zwar in „reinen" Elektrolytlösungen (m_+ = etwa 10^{-8} in „reiner" KNO_3-Lösung über Hg, vgl. II, S. 457) ausgeführt worden sind. Gouy findet für 0·1 mol. und 0·01 mol. KNO_3 den konstanten Wert 0·52, und aus seinen Daten interpoliert sich ferner $\sigma_{18°}^{P_{max}}$ für 0·08 mol. KNO_3 zu 425·6, in Übereinstimmung mit Kurve 7. Dies bedeutet aber, dass m_+ von sehr kleinen Werten bis zu $5 \cdot 10^{-4}$ ansteigen kann, ohne dass $E_{Kal}^{P_{max}}$ für 0·08 mol. KNO_3 von 0·52 abweicht[1]), während die Steigerung von m_+ um eine weitere Zehnerpotenz $E_{Kal}^{P_{max}}$ um etwa 0·01 Volt vergrössert. Hier liegt also wieder das vorausgesagte Verhalten der Elektrokapillarkurve mit wachsendem m_+ vor, und zwar besteht der Effekt in einer Verschiebung des Maximums nach rechts bei grösseren m_+-Werten.

Die Rechtsverschiebung des Maximums lässt sich in Einklang bringen mit den Forderungen der Euckenschen Theorie [I, Gleichung (26a) und (26b)]. Für die Kurven 7 und 8 gilt nach Gleichung (10) immer:

1) Die Temperaturveränderlichkeit des Maximums ist so klein, dass sie zwischen 18° und 25° keine Rolle spielt (vgl. O. Koenig und E. Lange, Z. Elektrochem. **35**, 693. 1929).

$$E^P_{\mathrm{Kal}_7} = \Delta\,\varphi_{\mathrm{Kal}} - \Delta\,\varphi^P_7 - \omega_7,$$
$$E^P_{\mathrm{Kal}_8} = \Delta\,\varphi_{\mathrm{Kal}} - \Delta\,\varphi^P_8 - \omega_8.$$

Nun geht aus der erwähnten Tatsache, dass der (einwandfreie) $E^{P_{\max}}_{\mathrm{Kal}}$-Wert von („reinen") KNO_3-Lösungen für $0{\cdot}01 \leq m_{KNO_3} \leq 0{\cdot}1$ konstant (0·52 Volt) ist, hervor, dass das entsprechende $\Delta\,\varphi^{P_{\max}}$ in diesem Gebiet auch von m_{KNO_3} unabhängig ist. Folglich ist auch $\Delta\,\varphi^{P_{\max}}_7 = \Delta\,\varphi^{P_{\max}}_8$, unabhängig davon, ob bei den (nicht einwandfreien) Kurven 7 und 8 Abweichungen von der zweiten Voraussetzung (Hypothese IV) vorliegen oder nicht. Dann ergibt sich aber für den horizontalen Abstand der Maxima in diesem Falle:

$$\Delta\,\varphi^{P_{\max}}_8 - \Delta\,\varphi^{P_{\max}}_7 = \omega^{\max}_7 - \omega^{\max}_8.$$

Nun verlangt Gleichung (26a) und (26b) $\omega < 0$, ferner $\frac{\partial \omega}{\partial M} > 0$, also $\frac{\partial \omega}{\partial m} < 0$, woraus sich ergibt, da $m_{+8} > m_{+7}$ ist, dass die Differenz $\omega_7 - \omega_8$ positiv sein muss, wie dies ja der Fall ist (Tabelle 2). Für die Rechtsverschiebung des Maximums ist daher in diesem Falle eine Abweichung von der ersten Voraussetzung (Hypothese III, $\omega = 0$) allein verantwortlich, und zwar im Sinne der Eucken schen Theorie. Dies Ergebnis stimmt auch mit dem Verhalten der von Koenig und Lange[1]) erörterten $\sigma^P - E^P_{\mathrm{Kal}}$-Kurve von reiner 0·005 mol. $Hg_2(ClO_4)_2$-Lösung überein, auch hier liegt die Kurve stark rechts von der einwandfreien Kurve, und zwar infolge des Vorhandenseins der Potentialdifferenz ω in der Polarisationsschicht.

In diesem Schluss, dass das in der Kapillare auftretende Potential ω für den beobachteten Effekt verantwortlich ist, liegt nun eine Erklärungsmöglichkeit für die in der Mitteilung I (S. 425 und 448 Anm. 1) erwähnte Tatsache, dass bei kleinen M-Werten die genaue Einstellung des unteren Meniscus überhaupt unmöglich ist). So gelang z. B. in dem erwähnten Falle von 0·005 mol. $Hg_2(ClO_4)_2$[1]) das Auffinden der Gleichgewichtslage nur ungenau und mit grosser Geduld, und zwar nur in dem das Maximum umfassenden Teil der Kurve. In dem übrigen E^P_{Kal}-Gebiet konnte der Meniscus überall nur für kurze Zeit eingestellt werden, d. h. er war vollkommen labil. Ein ähnliches Verhalten zeigte auch die auf 40° C erwärmte Lösung der obigen Kurve 8. Dies Verhalten findet nun in der Potentialdifferenz ω folgende Erklärung:

---

[1]) O. Koenig und E. Lange, Z. Elektrochem. **35**, 690 bis 691. 1929, besonders Fig. 1 dort.

Wird der polarisierte Meniscus bewegt, so wird die Polarisationsschicht $\Delta (=l)$, welche einen ganz bestimmten, dem jeweiligen ω entsprechenden Bau haben dürfte, zerstört. Dadurch ändert sich ω, folglich auch, da E^P_{Kal} und $\Delta\,\varphi_{\text{Kal}}$ konstant bleiben, $\Delta\,\varphi^P$, nach der Gleichung (10):

$$E^P_{\text{Kal}} = \Delta\,\varphi_{\text{Kal}} - \Delta\,\varphi^P - \omega.$$

Wenn aber $\Delta\,\varphi^P$ sich ändert, so ändert sich auch σ^P, und dementsprechend auch die Gleichgewichtsstellung in der Kapillare. Beim Vorhandensein eines ω ist also das System labil und gegen Erschütterungen ausserordentlich empfindlich.

Von diesem Standpunkt aus dürfte allein schon die grosse Bestimmtheit und Reproduzierbarkeit der Resultate bei Anwesenheit von viel Fremdelektrolyt eine starke Stütze für die Erfüllung der ersten Voraussetzung, $\omega = 0$, darstellen.

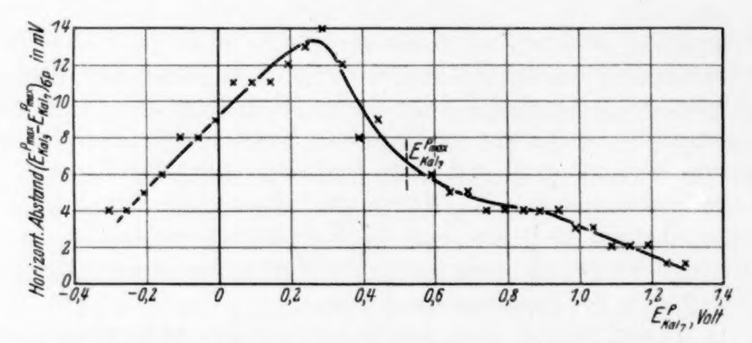


Fig. 5. Zur Abhängigket der $\sigma^P - E^P_{\text{Kal}}$-Kurve von 0·08 mol. KNO_3 von l.

Schliesslich sei erwähnt, dass die obige Kurve 7 noch eine Abhängigkeit von l zeigte: ausser bei $l = 0{\cdot}04$ cm wurde sie noch bei $l = 0{\cdot}16$ cm (Kurve 9) bestimmt, wobei sich mit wachsendem l eine Rechtsverschiebung der Kurve ergab. Um den Gang dieser Rechtsverschiebung längs der Kurve festzustellen, wurden die Kurven 7 und 9 in grossem Massstab auf Millimeterpapier aufgetragen[1]) und der horizontale Abstand $(E^P_{\text{Kal}_9} - E^P_{\text{Kal}_7})_{\sigma^P}$ als Funktion von $E^P_{\text{Kal}_7}$ mit der Lupe abgelesen. Das Ergebnis, graphisch aufgetragen, zeigt Fig. 5. Tabelle 3 enthält die Zahlenwerte.

[1]) Die zwei Kurven, um die es sich handelt, sind bei O. Koenig und E. Lange (Z. Elektrochem. **35**, 692. 1929) erwähnt und in Fig. 2 dort in kleinerem Massstab graphisch dargestellt. Vgl. auch I, S. 450, Anm. 3.

Tabelle 3.

$E^P_{Kal_7}$ Volt	$(E^P_{Kal_9} - E^P_{Kal_7})_{\sigma^P}$ Millivolt	$E^P_{Kal_7}$ Volt	$(E^P_{Kal_9} - E^P_{Kal_7})_{\sigma^P}$ Millvolt
— 0·306	4	0·544	—
— 0·256	4	0·594	6
— 0·206	5	0·644	5
— 0·156	6	0·694	5
— 0·106	8	0·744	4
— 0·056	8	0·794	4
— 0·006	9	0·844	4
+ 0·044	11	0·894	4
0·094	11	0·944	4
0·144	11	0·994	3
0·194	12	1·044	3
0·244	13	1·094	2
0·294	14	1·144	2
0·344	12	1·194	2
0·394	8	1·244	1
0·444	9	1·294	1
0·494	—		

Für den auffallenden Gang dieser Rechtsverschiebung mit l, die kurz vor $E^{P_{max}}_{Kal}$ auch ein Maximum zeigt, kann man noch keine Erklärung geben, zumal, wie erörtert (I, S. 450), die EUCKENsche Theorie keine Aussage über eine Veränderlichkeit von ω oder den Ionenkonzentrationen mit $\Delta\,(=l)$ enthält. Allerdings kann hier die Rechtsverschiebung des kapillarelektrischen Maximums mit l — und zwar auf demselben Wege wie bei der Verschiebung mit m_+ — als allein von einem mit l wachsenden negativen Potential ω in der Polarisationsschicht herrührend empirisch gedeutet werden.

3. Ergebnisse betreffs des Depolarisationsstromes.

Zusammen mit den Elektrokapillarkurven wurden die Depolarisationsströme bestimmt. Hierzu wurde die von SMITH[1]) angegebene Methode benutzt, in welcher gleichzeitig mit den normalen (bei geschlossenem Schalter III, Fig. 2, vgl. II, S. 460, gemessenen) Elektrokapillarkurven noch eine Kurve unter Einschaltung des sehr grossen Widerstands 𝔚 (Fig. 2) im äusseren Stromkreis bestimmt wird. Es zeigt sich, dass die zweite Kurve immer rechts von der ersten liegt, und zwar ist der jeweilige horizontale Abstand gleich dem über 𝔚

[1]) S. W. J. SMITH, Phil. Trans. **193**, 47. 1900. Z. physikal. Ch. **32**, **433**. 1900.

infolge des Depolarisationsstromes I statthabenden Potentialgefälles. Denn für die erste Kurve gilt allgemein nach Gleichung (10):

$$E^P = \Delta \varphi_v - \Delta \varphi^P - \omega$$

und für die zweite:

$$E^{P'} = \Delta \varphi_v - \Delta \varphi^{P'} - \omega' + I \mathfrak{W}.$$

Da ausser der Einschaltung von $\mathfrak{W}$ nichts geändert wird, so ist für $\sigma^P = \sigma^{P'}$ sowohl $\Delta \varphi^P = \Delta \varphi^{P'}$ wie auch $\omega = \omega'$, weshalb sich für den horizontalen Abstand ergibt:

$$(E^{P'} - E^P)_{\sigma^P} = I \mathfrak{W}. \tag{27}$$

Von den zusammen aufgetragenen zwei Kurven wird der horizontale Abstand abgelesen und I nach (27) berechnet. Das verwendete $\mathfrak{W}$ betrug $10^7\ \Omega$.

Den typischen Verlauf für alle am Kapillarelektrometer beobachteten Stromspannungskurven zeigt Fig. 6, wo die $I - E^P_{\text{Kal}}$-Kurven

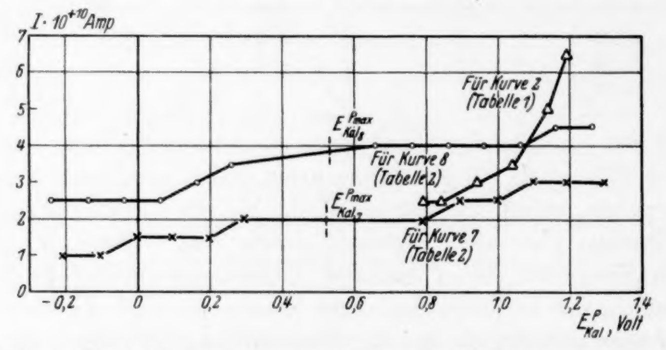


Fig. 6. Typische Stromspannungskurven des Kapillarelektrometers.

für die oben erörterten Elektrokapillarkurven 2, 7 und 8 dargestellt sind. Bei Zimmertemperatur lag I immer zwischen 10^{-10} und 10^{-9} Amp. Soweit sich aus den bisher erhaltenen Daten beurteilen lässt, ist I von m_+ weitgehend unabhängig; dies zeigt z. B. folgende Tabelle 4, in der die I-Werte längs des absteigenden Astes der in derselben Kapillare bei $l = 0{\cdot}16$ cm bestimmten Kurven 4, 5 und 6 (Tabelle 1, Fig. 4) als Funktion von $(h - h_0)$ aufgetragen sind.

Mit zunehmendem l nimmt I ab, obwohl die Versuche noch keinen quantitativen Zusammenhang erkennen liessen.

Es ist schon (I, S. 445, 449) darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Euckensche Theorie als wesentlich für die Erfüllung der zwei Voraussetzungen bei $M \gg 1$ die Bedingung verlangt, dass der De-

Tabelle 4.

$(h-h_0)$ cm Hg	$I\cdot 10^{10}$ Amp. für Kurve 4, $m_+=2\cdot 10^{-4}$	$I\cdot 10^{10}$ Amp. für Kurve 5, $m_+=7\cdot 10^{-4}$	$I\cdot 10^{10}$ Amp. für Kurve 6, $m_+=6{\cdot}4\cdot 10^{-3}$
51	2	2	2
50	2	2	2
49	3	3	3
48	3	3	3
47	—	3	4
46	—	4	4

polarisationsstrom nur von den potentialbestimmenden Ionen getragen wird [Gleichung (20)]. Nun hat Eucken[1]) theoretisch und experimentell festgestellt, dass die Erfüllung dieser Bedingung mit dem Auftreten eines Grenzstromes verknüpft ist; nach Eucken soll, sobald c_1^P gegen c_1^∞ verschwindend klein geworden ist, die Stromspannungskurve praktisch horizontal verlaufen, um erst wieder bedeutend anzusteigen, wenn E^P so gross wird, dass ausser den potentialbestimmenden noch andere Ionen den Strom zu besorgen anfangen. Offenbar ist die Gestalt der $I-E^P$-Kurve des Kapillarelektrometers mit dieser Forderung zumindest nicht stark im Widerspruch: obwohl sie längs des ganzen E^P-Bereichs keinen ganz deutlich ausgeprägten Grenzstrom aufweist, so verläuft sie doch fast horizontal bis zum unteren Ende des absteigenden Astes der σ^P-E^P-Kurve; hier wird der Messung durch H_2-Abscheidung (unregelmässiges Verhalten des Meniscus und Blasenbildung) ein Ende bereitet, und zugleich steigt die $I-E^P$-Kurve viel steiler an. Aus dieser annähernden Übereinstimmung darf aber noch nicht umgekehrt geschlossen werden, dass im Kapillarelektrometer der Strom nur von den Hg-Ionen getragen wird. In der Tat macht eine schärfere Betrachtung der Daten auf Grund der Euckenschen Theorie diese Hypothese äusserst unwahrscheinlich.

Unter Heranziehung zweier weiterer Annahmen: a) der potentialbestimmende Elektrolyt ist vollständig dissoziiert, und b) es haben alle drei Ionenarten die gleiche konzentrationsunabhängige Beweglichkeit $U_1=U_2=U_3=U$, hat Eucken durch Integration der Ionenbewegungsgleichungen (19) Formeln für den allein von den potentialbestimmenden Ionen getragenen Depolarisationsstrom erhalten, die er in verdünnten (höchstens 0·01 mol.) Lösungen von HCl mit und ohne Zusatz von KCl bestätigt hat.

[1]) A. Eucken, Z. physikal. Ch. **59**, 72. 1907.

Seine Rechnungsweise auf den allgemeinen Fall angewandt ergibt speziell für den Grenzstrom I_G:

$$I_G = \frac{q\,URT}{\Delta - \delta}\,c_1^{\infty}\left[\frac{n_2 - n_1}{n_2} + \frac{n_3 + n_2}{n_2}\,M\left(1 - \sqrt{1 - \frac{n_1}{n_3 M}}\right)\right]^{1)}, \qquad (28)$$

wo q der Kathodenquerschnitt ist. Für den Grenzfall $M \gg 1$ nimmt Gleichung (28) die Form an:

$$I_G = \frac{q\,URT}{\Delta - \delta}\,c_1^{\infty}\left(1 + \frac{n_1 n_2 - n_1 n_3}{2\,n_2 n_3}\right)^{2)}. \qquad (29)$$

Diese Formel (29) widerspricht nun den am Kapillarelektrometer beobachteten Tatsachen, und zwar auf eine Weise, die die fragliche Annahme der alleinigen Beteiligung der potentialbestimmenden Ionen am Strom sehr zweifelhaft erscheinen lässt. Nach Gleichung (29) müsste I mit c_1^{∞} ($\sim m_+$) variieren, während, wie erörtert, für alle Messungen (Tabelle 1 und 2, wo $10^{-8} \leq m_+ \leq 6{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$ ist) I immer zwischen 10^{-10} und 10^{-9} liegt und überhaupt von m_+ unabhängig zu sein scheint (Tabelle 4). Ausserdem ist aber die Grössenordnung des aus Gleichung (29) errechneten I_G-Wertes durchweg zu klein. Im Falle der obigen Kurve 7 (Tabelle 2) z. B. ist $c_1^{\infty} = 5 \cdot 10^{-4}$ Mol pro Liter ($= 5 \cdot 10^{-7}$ Mol pro Kubikzentimeter), $\Delta - \delta = l = 4 \cdot 10^{-2}$ cm, $r = 8 \cdot 10^{-4}$ cm; setzt man als plausiblen Wert für U $5 \cdot 10^{-4}\ \text{cm}^2 \cdot \text{Volt} \cdot \text{sec}^{-1}$, so ergibt sich für I_G:

$$I_G = \frac{3 \cdot 64 \cdot 10^{-8} \cdot 5 \cdot 10^{-4} \cdot 8 \cdot 300 \cdot 5 \cdot 10^{-7}}{4 \cdot 10^{-2}} = 3 \cdot 10^{-11}\ \text{Amp.},$$

was um eine Zehnerpotenz zu klein ist. Für die Kurve 3 (Tabelle 1) errechnet sich I_G zu 10^{-15} bis 10^{-16} Amp., während der beobachtete Wert am absteigenden Ast etwa $4 \cdot 10^{-10}$ Amp. ist. Die Diskrepanz wird dadurch noch erhöht, dass die Gleichungen (28) und (29) unter

---

1) Vgl. A. Eucken, loc. cit., Gleichung (17). 2) Vgl. A. Eucken, loc. cit., Gleichung (17a), wo das Glied in der Klammer gleich 1 ist. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass bei $M = \frac{n_1}{n_3}$ (kein Fremdelektrolyt) Gleichung (28) zu: $I_G = \frac{q\,URT}{\varepsilon(\Delta - \delta)}\,c_1^{\infty}$ wird, was der Euckenschen Gleichung (4), wo $\varepsilon = 1/2$ ist, entspricht. Ferner sei erwähnt, dass auch K. F. Herzfeld (Physikal. Z. **21**, 61. 1920) auf molekulartheoretischer Grundlage den Depolarisationsstrom berechnet hat; seine Formel ist mit der Euckenschen identisch [Herzfeld, Gleichung (26)], abgesehen von Gliedern, welche den Raumladungseffekt berücksichtigen, die aber nur einen untergeordneten Einfluss erkennen lassen (vgl. I, S. 446, besonders Anm. 2), und angesichts der oben zu erörternden, sehr erheblichen Diskrepanz zwischen der Theorie des Depolarisationsstromes und dem Experiment von wenig Belang sind.

der Annahme der vollständigen Dissoziation des potentialbestimmenden Elektrolyts abgeleitet ist, die gerade bei *Hg*-Salz in Gegenwart von viel Fremdelektrolyt nicht erfüllt sein dürfte: Offenbar müsste eine diesen Umstand berücksichtigende verbesserte Theorie noch kleinere Werte für I_G geben.

Um zu erklären, dass der nach Gleichung (29) berechnete Strom stets viel kleiner als der beobachtete ist, könnte man anführen, dass der Strom die Grenze *Hg* | Lösung nicht nur am Meniscus (Fläche $q = \pi r^2$), sondern vielleicht auch zum Teil durch die zwischen dem *Hg*-Faden und der benetzten Kapillarenwand liegende Flüssigkeitsschicht geht, dass also die „Oberflächenleitfähigkeit“[1]) des Systems zu der nach Gleichung (29) berechneten hinzutritt. Allein, diese Erwägung führt uns der Lösung des Widerspruchs zwischen der Annahme, dass der Strom nur von den *Hg*-Ionen getragen wird, und der beobachteten weitgehenden Unabhängigkeit des I von $c_1^\infty = m_+$, um keinen Schritt näher.

Dieser Sachverhalt macht es sehr wahrscheinlich, dass die Hg_2^{++}-Ionen, weit entfernt davon, die einzigen Stromträger zu sein, nur einen kleinen Anteil des ganzen Stromes besorgen. Als nächstliegende Antwort auf die Frage nach den eigentlichen Stromträgern bieten sich die Kationen des jeweiligen Fremdelektrolyts, also hier die K^+-Ionen, dar. Jedoch zeigt folgende Betrachtung, dass diese es wahrscheinlich auch nicht sind. Ein Strom von $3 \cdot 10^{-10}$ Amp. würde pro Sekunde $3 \cdot 10^{-15}$ Äquivalente gleich etwa 10^{-13} g Kalium niederschlagen. Nach der Berechnung *I* S. 436 kann aber selbst am unteren Ende des absteigenden Astes ($E_{\text{Kal}}^P = 1{\cdot}3$ Volt) der Kaliumgehalt des kathodischen Quecksilbers $2 \cdot 10^{-15}$% nicht bedeutend übersteigen[2]). D. h. es würde schon pro Sekunde der Strom die in 5000 g *Hg* enthaltene maximale Kaliummenge in der Kapillare niederschlagen, was offenbar unmöglich ist. Mit abnehmendem E_{Kal}^P, also längs der Elektrokapillarkurve, wird der Widerspruch rasch ungeheuer gross.

Als nächsten Ausweg ist man geneigt, die von G. Meyer[3]) aufgeworfene, aber schliesslich wieder abgelehnte Hypothese der Bildung

---

[1]) J. Stock, Anz. Akad. Wiss. Krakau (A) **1912**, 635; **1913**, 131; **1914**, 95. J. W. McBain und C. R. Peaker, Pr. Roy. Soc. (A) **125**, 394. 1929. J. W. McBain, C. R. Peaker und A. M. King, J. Am. chem. Soc. **51**, 3294. 1929.
[2]) Siehe auch I, S. 448, Anm. 1. [3]) G. Meyer, Wied. Ann. **45**, 508. 1892. **53**, 845. 1894.

eines Wasserstoffamalgams in Erwägung zu ziehen. Die Vermutung wäre mit der hohen Überspannung des H_2 an Hg (0·44 Volt) im Einklang, welcher zufolge an einer Hg-Kathode schon bei viel kleineren E^P-Werten als bei denen, die zur H_2-Blasenbildung notwendig sind, sich atomarer Wasserstoff abscheidet[1]). Nun müsste man nur noch annehmen, dass diese H-Atome sich in Hg-Metall auflösen, und dass das gebildete Amalgam von der Berührungsfläche Hg | Lösung ins Innere des Metalls hineindiffundiert. Von der Frage abgesehen, ob ein derartiges Amalgam überhaupt existiert[2]), scheint der Haupteinwand gegen diese Erklärung des Depolarisationsstromes wohl der zu sein, dass das Amalgam instabil sein müsste, da H_2 in Hg nicht merklich löslich ist[3]). Dies würde dann schon im mittleren Teil der Elektrokapillarkurve bald Blasenbildung in dem Hg-Faden in der Kapillare zur Folge haben. Ein derartiger Effekt ist aber nie beobachtet worden, obwohl der Meniscus öfter 24 bis 48 Stunden hintereinander polarisiert gehalten wurde. Zwar haben Lewis und Jackson[4]) bei der sorgfältigen Elektrolyse von H_2SO_4-Lösung an einer in einem senkrechten Glasrohre enthaltenen Hg-Kathode beobachtet, dass H_2-Blasen nicht nur am Meniscus selber, sondern zuweilen auch in der Hg-Säule etwa 1 cm vom Meniscus entfernt gebildet werden, was sie als möglicherweise von einem instabilen Hg-Amalgam herrührend deuteten. In vorliegender Arbeit ist derselbe Effekt immer beobachtet worden, sobald es zu H_2-Abscheidung auch am Meniscus kam, niemals vorher, und es scheint uns, dass der Effekt gut auch als eine plötzlich eintretende Elektrolyse der zwischen dem Hg-Faden und der benetzten Glaswand liegenden Flüssigkeitshaut erklärt werden könnte. Somit ist die Erklärung des Depolarisationsstromes durch H-Amalgam-

---

[1]) Vgl. z. B. P. Herasymenko und L. Slendyk, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 123. 1930. E. Baars und C. Kayser, Z. Elektrochem. **36**, 428. 1930. [2]) Diese Frage scheint noch ungeklärt zu sein. Zwar haben D. Walz (Chem. N. **22**, 217. 1870) und O. Löw (J. pr. Ch. **1**, 307. 1870) durch Schütteln von Zn-Amalgam mit H_2PtCl_6-Lösung in der Kälte einen Körper butterartiger Konsistenz erhalten, der H_2 abgibt und als H-Amalgam gedeutet wurde. Allein hat G. Meyer (Wied. Ann. **53**, 845. 1894) gezeigt, dass dieser Körper fein verteiltes Pt enthält und folglich ein Gel von mit H_2 übersättigtem Pt sein könnte. Ferner will E. Duter bei Elektrolyse von H_2O an einer Hg-Kathode ein H-Amalgam beobachtet haben, allerdings erst bei 100 Volt (C. r. **109**, 109. 1889). E. Potier (C. r. **108**, 397. 1889) berichtet ähnliches bei der Elektrolyse von $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung. [3]) H. Wislicenus, J. pr. Ch. (1) **54**, 36. 1896. [4]) G. N. Lewis und R. T. Jackson, Pr. Am. Acad. **41**, 399. 1906. Z. physikal. Ch. **59**, 193. 1906.

bildung wenigstens sehr zweifelhaft[1]). Versuche, diese Frage zu klären, sind im Gange.

Welche Ionen den Strom tragen, weiss man also noch nicht, nur so viel, dass es wahrscheinlich nicht ausschliesslich die *Hg*-Ionen sind. Dieser Sachverhalt kann aber noch nicht den Schluss entkräften, dass die von m_+ und l unabhängige Elektrokapillarkurve einwandfrei ist, da es möglich ist, dass die durch die Beteiligung fremder Ionen am Strom verursachten Abweichungen von der Erfüllung der zwei Voraussetzungen verschwindend klein sein können (vgl. I, S. 449). Es ist aber auch möglich, dass der fragliche, von I verursachte Fehler, wie I selbst, von m_+ unabhängig sei, und folglich sehr erheblich sein könnte, ohne dass gerade die hier verwendete Prüfungsmethode ihn aufzudecken vermöchte. Es ist eben immer zu bedenken, dass diese Prüfungsmethode nicht mit absoluter Sicherheit die Erfüllung der zwei Voraussetzungen beweist, sondern sie nur sehr wahrscheinlich machen kann.

Schliesslich sei erwähnt, dass öfters angenommen worden ist, die etwaigen Fehler der Elektrokapillarkurve seien gleich dem Produkt IW, wo W der Ohmsche Widerstand der unpolarisierten Kapillare (bei $E^P = 0$) ist[2]). Da IW durchwegs sehr klein ist (≤ 1 Millivolt bei $m_e \geq 0{\cdot}1$), hat man dann geschlossen, die Elektrokapillarkurven seien praktisch einwandfrei. Dass diese Annahme im Prinzip den Tatsachen nicht gerecht wird, zeigt schon der Vergleich der Fig. 5, wo der Gang einer experimentell gefundenen Abweichung dargestellt ist, mit den $I - E^P_{\text{Kal}}$-Kurven der Fig. 6. Tabelle 5 bringt den quantitativen Vergleich zwischen den horizontalen Abständen der bei verschiedenen

Tabelle 5.

$E^P_{\text{Kal}_7}$ Volt	$\left(E^P_{\text{Kal}_9} - E^P_{\text{Kal}_7}\right)_{\sigma^P}$ Millivolt	$I_9 W_9 - I_7 W_7$ Millivolt
0·794	4	0·7
0·894	4	0·8
0·994	3	0·8
1·094	2	0·7
1·194	2	0·7
1·294	1	0·7

[1]) Als Ursache des Depolarisationsstromes wäre vielleicht noch die Möglichkeit der Bildung eines Quecksilberhydrids zu erwägen (vgl. z. B. W. Duane und G. L. Wendt, Physic. Rev. (2) **10**, 116. 1917). [2]) S. W. J. Smith, Z. physikal. Ch. **32**, 433. 1900. G. Gouy, Ann. Chim. et Physique (7) **29**, 145. 1903. A. Frumkin, Ergebn. d. exakt. Naturw. **7**, 237. 1928.

l-Werten bestimmten Kurven 7 und 9 (Tabelle 3) und den entsprechenden Differenzen $I_9 W_9 - I_7 W_7$ längs der absteigenden Äste. W wurde aus den Dimensionen der Kapillaren, der Zusammensetzung der Lösungen und den bekannten Leitfähigkeitsdaten nebst ihren Temperaturkoeffizienten berechnet.

Es sei auch erwähnt, dass für die bei verschiedenen m_+-Werten bestimmten Kurven 7 und 8 $I_8 W_8 - I_7 W_7$ im Maximum 1 Millivolt beträgt, während die tatsächlich beobachtete Verschiebung 11 Millivolt ist (Tabelle 2). Die Grössen IW stehen daher in keinem übersichtlichen Zusammenhang mit den Abweichungen der Elektrokapillarkurve. HERZFELD hat aus theoretischen Gründen darauf aufmerksam gemacht, dass die wirklichen Abweichungen grösser sein müssten als IW[1]), und diese Voraussage findet sich hier bestätigt.

Zusammenfassung.

1. Ein für genaue Messungen bei Temperaturkontrolle geeignetes Kapillarelektrometer wird beschrieben.

2. Es wird gezeigt, dass die Konzentration des potentialbestimmenden Ions in einer als Anode des Kapillarelektrometers verwendeten Bezugselektrode grösser sein muss als etwa 10^{-4}, damit die Anode noch unpolarisierbar ist.

3. Es wird gefunden, dass die in Quarzkapillaren bestimmten Elektrokapillarkurven mit den in Glas bestimmten übereinstimmen.

4. Es wird gefunden, dass die $\sigma^P - E^P_{\text{Kal}}$-Kurve von 1·0 mol. KNO_3 für $m_+ \leq 6{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$ von m_+ und l unabhängig ist, weshalb sie als einwandfrei betrachtet wird.

5. Es wird gefunden, dass die $\sigma^P - E^P_{\text{Kal}}$-Kurve von 0·08 mol. KNO_3 für $5 \cdot 10^{-4} \leq m_+ \leq 5 \cdot 10^{-3}$ bereits mit m_+ variiert, und zwar derart, dass mit wachsendem m_+ das Maximum der Kurve nach rechts verschoben wird, was sich durch das Vorhandensein des mit wachsendem m_+ zunehmenden Potentialgefälles ω in der Polarisationsschicht im Sinne der EUCKENschen Theorie erklären lässt.

6. Die experimentelle Tatsache, dass bei grossen m_+-Werten bzw. ohne überschüssiges Fremdelektrolyt, die kapillarelektrische Messung nicht ausführbar ist, wird auf das unter diesen Bedingungen auftretende Potential ω zurückgeführt. Daher ist die gute Reproduzierbarkeit der Messung bei $M \gg 1$ als ein Beweis für die Erfüllung der ersten Voraussetzung ($\omega = 0$) zu betrachten.

---

[1]) K. F. HERZFELD, Physikal. Z. 21, 29. 1920.

7. Die Variation der (nicht einwandfreien) $\sigma^P - E^P_{\text{Kal}}$-Kurve von 0·08 mol. KNO_3 mit l wird beschrieben.

8. Es wird gefunden, dass für $10^{-8} \leq m_+ \leq 6{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$ und $0{\cdot}04 \leq l \leq 0{\cdot}16$ cm der Depolarisationsstrom in 1·0 mol. und 0·08 mol. KNO_3-Lösungen bei Zimmertemperatur stets zwischen 10^{-10} und 10^{-9} Amp. liegt. Mit Hilfe der Eucken schen Theorie wird gezeigt, dass diese Tatsache der Annahme widerspricht, dass die (potentialbestimmenden) Hg-Ionen die einzigen Stromträger seien, und dass diese höchstens einen kleinen Anteil des Stromes zu besorgen scheinen. Da aber die Annahme, dass die (K^+- oder Na^+-) Ionen des Fremdelektrolyts oder die H^+-Ionen den Hauptanteil tragen, auch zu Widersprüchen führt, ist die Frage nach den Stromträgern noch als ungeklärt zu betrachten.

9. Es wird gezeigt, dass die Abweichungen der Elektrokapillarkurve von der einwandfreien Gestalt viel grösser sind, als die häufig als Mass dieser Abweichungen angesehenen Produkte IW (I = Depolarisationsstrom, W = Widerstand der unpolarisierten Kapillare).

Berkeley, California. September 1930.

Bemerkung zu der Arbeit von F. M. Schemjakin: Zur Frage der natürlichen Klassifikation chemischer Verbindungen[1]).

Von

H. G. Grimm.

(I. G. Ludwigshafen a. Rh., Werk Oppau.)

(Eingegangen am 25. 3. 31.)

Die obige Publikation veranlasst mich, darauf hinzuweisen, dass der wesentliche Inhalt der Fig. 1 bis 3 bereits in Naturwiss. **17**, 535. 1929 und in der Dissertation Max Günther „Zur Kenntnis der isomorphen Vertretbarkeit nicht polar gebundener Atome und Atomgruppen", Würzburg 1927, publiziert wurde.

---

1) Z. physikal. Ch. (A) **152**, 235. 1931.

Autorenregister von Band 154.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisexemplare, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskriptes nötig machen, oder bei denen Zeilen bzw. Seiten neuumbrochen werden, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Drucker, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt., bzw.
Herrn Prof. Dr. Simon, Breslau 16, Bersigstr. 28.